**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**Síntese e Caracterização de Cerâmicas
Ferroelétricas Transparentes
do Sistema (Pb,La)(Zr,Ti)O₃**

Ducinei Garcia

**Tese apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos para a obtenção do título
de Doutor em Ciências (Física Aplicada).**

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Eiras

**São Carlos - São Paulo
1995**

IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

C:\WINWORD\WLA\OFDEFD.DOC

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Antonio Eiras

Prof. Dr. Michel André Aegerter

Prof. Dr. Sérgio Gama

Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

Prof. Dr. Sérgio Moehlecke

Aos meus queridos pais, Antônio e Natália, que sempre confiaram e acreditaram em mim, e a minha filha, Camila, pequeno grande presente do céu.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Antônio Eiras pela orientação deste trabalho, mas principalmente pelos apoio, respeito, incentivo e amizade, e pela imensurável paciência para ouvir e discutir meus erros e acertos, desde a formação do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCF).

Ao Dr. Edimar Barbosa (CTA-São José dos Campos) pela permissão e orientação de estágio no Laboratório de Dispositivos Opto-eletrônicos. Aos colegas e funcionários técnico-administrativos pela calorosa recepção no Instituto Tecnológico da Aeronáutica.

Ao Dr. Alzir A. Batista pela permissão de operação do espectrofotômetro UV-VIS (Laboratório de Química Inorgânica, DQ/UFSCar) e, também, a Salete e Karen pela paciência no treinamento do equipamento.

À Dra. Yvonne P. Mascarenhas pela permissão da utilização dos serviços do Laboratório de raios-X, IFSC/USP (principalmente devido aos experimentos com o anodo rotatório). Em especial ao Augusto pela atenção e amizade, e pela obtenção dos espectros de difração de raios-X e pelos desenhos.

À Dra. Silvia L. Cuffini pela amizade, pelo apoio e pelas valiosas discussões quanto aos resultados de difração de raios-X das amostras.

Ao corpo docente, técnico e discente do Depto. de Engenharia de Materiais/UFSCar pela amizade e suporte durante a utilização de seus equipamentos e serviços. Principalmente ao Militão, Alberto, Nazareth e Dilermando (auxílio inestimável nas microscopias eletrônicas), ao Walter e Lula (paciência inesgotável na análise das distribuições granulométricas e nos conselhos e dicas gerais) e ao Beto (atenção e presteza durante o processo de polimento de amostras).

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais/UFSCar, em especial ao Dr. Claudemiro Bolfarin e ao Luís Carlos Ghidelli, pelos serviços de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr. José Marques Póvoa pela atenção, amizade e valiosa discussão sobre materiais eletro-óticos.

Ao Dr. Paulo S. Pizani pela amizade e inestimável ajuda, obtendo os espectros de espalhamento Raman das amostras.

Ao Grupo de Crescimento de Cristais (IFSC-USP) pela utilização da montagem para caracterização eletro-ótica, em especial a Érica e ao Marcelo pelo auxílio atencioso e paciência durante as medidas (sempre dando um "jeitinho" para dar uma mão, mesmo nos horários mais impróprios).

Aos técnicos do Departamento de Física, Norival (Tite), Paulo, Nivaldo, Edgar, Claudio e, em especial, e principalmente, Luís, Ortega e Picon pela ajuda atenciosa e inestimável na parte técnica, nos conselhos e dicas e pela sempre presente amizade.

Aos técnicos do nosso grupo, Gallo e Alessandro (Nenê) pela forma carinhosa, humorada, prestativa que sempre me trataram e pelos auxílios e conselhos em todo o período deste trabalho, ainda que, por mais que eu agradeça, será pouco.

Aos ex-técnicos do nosso grupo, Fazzanaro e Lúcia, pelo apoio, atenção e amizade (como fazem falta!).

Aos colegas e "tri-amigos" do grupo: Ariel, Baltazar, Evandro, Everaldo, Gilmar, Luís, Jamilson, Manuel, Marcão, e Virgínia, por tanto carinho, tanta atenção, tanta paciência, tanto apoio, tanto auxílio e outros tantos durante o nosso período de convivência.

Aos amigos Everaldo e Manuel, em especial, pelo auxílio (imensurável!!!) nas medidas dielétricas e ferroelétricas e ao amigo Gilmar, também em especial, pelo auxílio na prensagem à quente e polimento de amostras, que sem suas ajudas seria muito difícil terminar este trabalho.

Aos ex-colegas de grupo, mas ainda amigos de coração, Akira, Bruno, Guilherme, Leonardo e Paula, por tudo que me ajudaram e apoiaram com paciência e amizade.

Ao amigo Bruno, em especial, pelo apoio e paciência na realização dos trabalhos em conjunto, que auxiliaram tanto o desenvolvimento desta tese.

Às amigas, Rossana e Stella, que mesmo estando distantes sempre deram um jeito de "dar uma força" nas horas mais difíceis.

Aos amigos queridos, Lu e Leo, pela amizade e companheirismo nos dias bons e ruins, tornando as coisas mais fáceis de se suportar.

Ao Neto, em especial, pelo amor, pelo apoio e pela infinita paciência.

Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários do DFCM-IFSC-USP e DF-UFSCar que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq e à FAPESP pela bolsa e apoio financeiro.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO.....	1
Referências.....	3
 CAPÍTULO I - CERÂMICAS FERROELÉTRICAS TRANSPARENTES - UMA BREVE REVISÃO	
1. - Introdução.....	4
2. - Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes - Definições.....	5
2.1 - Materiais Cerâmicos.....	5
2.2 - Materiais Ferroelétricos e Curva de Histerese.....	6
2.3 - Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes.....	7
3. - Relações Básicas e Fenomenologia.....	8
3.1 - Birrefringência e Cerâmicas Ferroelétricas.....	8
3.2 - Atraso de Fase Ótica... ..	9
3.3 - Efeitos Eletro-óticos.....	10
4. - Materiais.....	11
4.1 - Composições.....	11
4.2 - Estrutura e Simetria.....	11
4.3 - Diagrama de Fase do PLZT.....	11
5. - Preparação do Material.....	12
5.1 - Síntese de pós.....	12
5.2 - Sinterização.....	12
6. - Propriedades.....	13
6.1 - Propriedades Químicas.....	13
6.2 - Propriedades Microestruturais.....	13
6.3 - Propriedades Elétricas e Dielétricas.....	14
6.4 - Propriedades Óticas.....	14
6.5 - Propriedades Eletro-óticas... ..	15
7. - Aplicações.....	15
Referências.....	17
Tabelas.....	19
Figuras.....	22
 CAPÍTULO II - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS	
1. - Introdução.....	29
1.1 - Síntese de Pós de PLZT.....	29
1.2 - Caracterização de Pós Cerâmicos.....	29
2. - Procedimento Experimental.....	30
2.1 - Métodos Analíticos e Instrumentais.....	30
2.1.1 - Análise Termo-gravimétrica (ATG) e Termo-diferencial (ATD).....	30
2.1.2 - Análise por Difração de Raios-X.....	30
2.1.3 - Análise de Tamanho, Forma, Distribuição e Aglomeração de Partículas.....	31

2.1.3.a - Análise de Distribuição de Tamanho de Partículas por Sedimentação.....	31
2.1.3.b - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
2.2 - Síntese de Pós.....	31
2.2.1 - Preparação por Mistura de Óxidos.....	31
2.2.2 - Preparação por um Método Alternativo de Precipitação Química....	32
2.2.2.a - Otimização dos Processos de Lavagem e Secagem.....	33
2.3 - Comparação Qualitativa Entre os Métodos de Síntese.....	34
3. - Resultados e Discussões.....	35
3.1 - Caracterização do PLZT MO e CO.....	35
3.1.1 - ATD/ATG.....	35
3.1.2 - DRX.....	35
3.1.3 - Forma, Tamanho e Distribuição de Partículas.....	36
3.2 - Otimização dos Processos de Lavagem e Secagem.....	37
3.3 - Método Alternativo de Análise de Estequiometria dos Pós.....	38
4. - Conclusões.....	40
Referências.....	41
Tabelas.....	44
Figuras.....	46

CAPÍTULO III - EVOLUÇÃO ESTRUTURAL E DE FASES DO PLZT

1. - Introdução.....	61
2. - Procedimento Experimental.....	61
2.1 - Métodos Analíticos e Instrumentais.....	61
2.1.1 - Difração de Raios-X.....	61
2.1.2 - Espectroscopia Raman.....	62
2.2 - Preparação das Amostras.....	62
3. - Resultados e Discussões.....	63
3.1 - Análise de Fases.....	63
3.2 - Evolução Estrutural com a Temperatura de Calcinação.....	65
4. - Conclusões.....	66
Referências.....	68
Figuras.....	69

CAPÍTULO IV - SINTERIZAÇÃO POR DOIS ESTÁGIOS E POR PRENSAGEM À QUENTE

1. - Introdução.....	76
2. - Procedimento Experimental.....	77
2.1 - Métodos Analíticos e Instrumentais.....	77
2.1.1 - Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Distribuição Granulométrica.....	77
2.1.2 - Medidas de Densidade Aparente.....	77
2.2 - Preparação das Amostras.....	78
2.2.1 - Síntese dos Pós.....	78
2.2.2 - Conformação dos Pós.....	79
2.2.3 - Sinterização Por Dois Estágios.....	79
2.2.4 - Sinterização Por Prensagem à Quente.....	80
3. - Resultados.....	81
3.1 - Caracterização dos pós Calcinaados e Moídos.....	81

3.2 - Caracterização das Amostras.....	82
3.2.1 - Sinterização por Dois Estágios.....	82
3.2.2 - Sinterização por Prensagem à Quente.....	83
4. - Conclusões.....	85
Referências.....	85
Tabelas.....	86
Figuras.....	89

CAPÍTULO V - PROPRIEDADES ÓTICAS, FERROELÉTRICAS E ELETRO-ÓTICAS

1 - Introdução.....	100
1.1 - Transmissão de Luz em Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes.....	100
1.2 - Efeito Eletro-ótico em Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes.....	101
2. - Procedimento Experimental.....	104
2.1 - Métodos Analíticos e Instrumentais.....	104
2.1.1 - Medidas de Transmissão Ótica.....	104
2.1.2 - Caracterização Dielétrica.....	104
2.1.3 - Caracterização Ferroelétrica.....	104
2.1.4 - Caracterização do Efeito Eletro-ótico.....	105
3. - Resultados.....	105
3.1 - Transmissão Ótica.....	105
3.2 - Propriedades Dielétricas e Ferroelétricas.....	107
3.3 - Efeito Eletro-ótico.....	109
4. - Conclusões.....	111
Sugestões para Trabalhos Futuros.....	112
Referências.....	114
Tabelas.....	115
Figuras.....	117
Apêndice: Contribuições Científicas deste Trabalho.....	126

RESUMO

Síntese e caracterização estrutural, física, ferroelétrica e ótica de cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT's) foram realizadas para o sistema $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$.

Pós de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) foram preparados por processo convencional de mistura de óxidos (MO) e por um método alternativo de co-precipitação química (CO), que utiliza dois estágios de calcinação. A análise comparativa da estequiometria final, em amostras de PLZT obtidas pelos dois métodos de síntese de pós, foi realizada pela técnica de difração de raios-X, e apresentou-se ineficiente. O espectro de difração de raios-X das amostras sinterizadas convencionalmente a 1200°C acusou apenas a existência de uma única fase perovskita (como desejada) e com simetria indistinta da cúbica. Um método qualitativo indireto para a verificação de estequiometria (comparativa entre os métodos de síntese) foi proposto, adicionando-se aos dados de difração de raios-X os valores de densidade e de propriedades dielétricas das amostras. A partir daí, obteve-se que o material preparado por precipitação química apresenta maior homogeneidade química e composição final mais próxima àquelas obtidas na literatura (preparadas a partir da mesma composição nominal).

A análise de evolução de fases e dos parâmetros estruturais de composições de PLZT MO e CO, próximas à região de transição de fase (ferro-paraelétrica) difusa, foi realizada para diferentes temperaturas de calcinação, através de dados de difração de raios-X e espectroscopia Raman. As composições escolhidas, com fórmula nominal $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{1-x/4}\text{O}_3$, $x=0.08, 0.09$ e 0.10 , foram denominadas como PLZT 8/65/35, 9/65/35 e 10/65/35, respectivamente.

Para a obtenção de amostras de PLZT MO e CO 8, 9 e 10/65/35, com qualificações requeridas pelas CFT's (como por exemplo, porosidades residuais menores do que 1%), foram montadas duas técnicas de sinterização: (1) por dois estágios, com controle de atmosfera de PbO , e (2) por prensagem uniaxial a quente. No primeiro caso, observou-se densidades relativas com valores de até 97% da densidade ideal, para as condições (tempo e temperatura) estudadas. No segundo caso, para as condições de tempo, temperatura e pressão estudadas, observou-se uma microestrutura com grãos pequenos e densidades superiores a 99%.

Transmissão de luz (do visível ao infravermelho próximo) de até 30% foi observada em amostras MO preparadas por prensagem à quente. As amostras CO, também prensadas a quente, apresentaram valores ótimos de transmissão na ordem de 16%. Estes resultados foram analisados segundo processos de espalhamento e absorção de luz por poros e fases precipitadas nos grãos e contornos de grão. O comportamento do efeito eletro-ótico foi discutido em termos da concentração de La e dos métodos de preparação, com o auxílio de medidas complementares das propriedades dielétricas e ferroelétricas do material.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of the physical, ferroelectric and optical properties of the transparent ferroelectric ceramics (TFC) were performed for the $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ system.

Lanthanum modified lead zirconate titanate (PLZT) powders were prepared by conventional oxides mixture (denominated MO) process and by an alternative co-precipitation (CO) method, that uses two calcination stages. The comparative analysis of the final stoichiometry, in PLZT samples obtained from the two methods, was realized by X-ray diffraction. It was verified that samples sintered at 1200°C show only one perovskite phase (as desired) and symmetry indistinct from cubic. An indirect qualitative method for comparison of the synthesis processes was proposed, adding to X-ray data the values of density and dielectric properties of the samples. Then, it was observed that co-precipitated material presents higher chemical homogeneity and a final composition closer those obtained by others works (with the same nominal composition).

The evolution of the phases and structural parameters of the PLZT CO and MO, near the region of diffuse (ferro-paraelectric) phase transition, was examined for different temperatures of material calcination, through of X-ray diffraction data and Raman spectroscopy. The chosen compositions, with nominal formula $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{1-x/4}\text{O}_3$, $x=0.08, 0.09$ e 0.10 , were denominated as 8/65/35, 9/65/35 and 10/65/35 PLZT, respectively.

Samples of PLZT MO and CO (8, 9 and 10/65/35) with required qualifications for CFT's (for example, residual porosities less than 1%), were sintered by two techniques: (1) by two stages, with PbO atmosphere control, and (2) by uniaxial hot-pressing. In the first case, it was observed relative densities up to 97% of the ideal density for the studied conditions (time and temperature). In the second case, for the analyzed temperature, time and pressure, it was observed a microstructure with small grains with densities greater than 99%.

Light transmission (from visible to near infrared) up to 30% was found for hot-pressed MO samples. The hot-pressed CO samples presented transmission maximal values of $\approx 16\%$. These results were analyzed through processes of scattering and absorption by pores and precipitated phases in grains and grain boundaries. The behavior of the electro-optic effect was discussed for La concentration and synthesis methods, with complementary measurements of the material dielectric and ferroelectric properties.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos ferroelétricos com características óticas interessantes foram observados, pela primeira vez, por Le e Thacher em 1969[1,2]. O material, especificamente, era baseado em composições de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (ou PLZT). De uma série de investigações constatou-se que: (1) placas finas e polidas desse material transmitiam luz visível; (2) exibiam espalhamento de luz e birrefringência ótica variáveis com um campo elétrico externo; (3) o comportamento de transmissão de luz dependia da magnitude e da direção de polarização; e (4) áreas pequenas e localizadas do corpo cerâmico podiam ser chaveadas (em termos da direção do eixo de polarização) independentemente das áreas adjacentes. Além disso, verificou-se posteriormente que esses materiais cerâmicos espalhavam luz mais eficientemente para tamanhos médios de grão superiores a $2\mu\text{m}$, enquanto que efeitos de birrefringência ótica eram mais noticiáveis para grãos menores que este valor, já que o efeito de espalhamento não mascarava o comportamento de anisotropia ótica dos cristalitos.

No início da década de 70 os esforços concentraram-se na obtenção de cerâmicas ferroelétricas com alta transmitância. Entre as maiores dificuldades encontrava-se a eliminação de porosidade residual, obtenção de contornos de grão sem fases precipitadas (principalmente de PbO) e ausência de impurezas. Como resultado, obtiveram-se corpos cerâmicos de PLZT densos e sem impurezas, altamente transparentes, principalmente a partir de processos de co-precipitação química para a preparação de pós e de técnicas de sinterização por prensagem a quente[3,4].

A alta transparência e os altos valores dos coeficientes eletro-óticos (quadrático ou linear, dependendo da estequiometria) de algumas composições de PLZT, quando comparados aos de monocristais ferroelétricos, estimularam o aparecimento de inúmeros dispositivos (janelas óticas, chaveadores, moduladores, mostradores, protetores, filtros de cor, etc.) nos anos seguintes à sua descoberta[5-7].

Do ponto de vista da física do estado sólido desses sistemas, um interesse maior vem sendo despertado, a partir dos meados da década de 80, principalmente pelas suas características particulares em relação às transições de fase ferro-paraelétricas. Para curvas típicas da constante dielétrica em função da temperatura verificou-se transições difusas e uma forte dependência do valor de máximo, e da temperatura em que ele ocorre, com a frequência do campo elétrico de medida (conhecido como efeito relaxor)[8,9]. Contudo, até o momento, nenhum modelo explicou satisfatoriamente este fenômeno.

Embora as cerâmicas da família do PLZT sejam as mais estudadas e utilizadas comercialmente entre as cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT), várias pesquisas estão sendo realizadas em outras composições, tais como $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3$ e

(Sr,Ba)Nb₂O₆^[10], principalmente devido ao forte efeito de envelhecimento apresentado pelo PLZT.

No Brasil, o desenvolvimento e o estudo de materiais cerâmicos ferroelétricos são recentes (a partir do final dos anos 80). Isto pode ser observado pelas contribuições relativas à área em congressos nacionais dos últimos anos. Quanto ao que se refere à obtenção e estudos de CFT, ainda nada se fez. Neste trabalho, tivemos como objetivos principais o desenvolvimento de materiais cerâmicos ferroelétricos transparentes de (Pb,La)(Zr,Ti)O₃, bem como a caracterização básica desse sistema (propriedades estruturais, físicas, ferroelétricas, óticas e eletro-óticas).

No capítulo I fazemos uma rápida revisão de cerâmicas ferroelétricas transparentes (histórico, definições, fenomenologia, diagrama de fases, preparação do material, características básicas e aplicações), baseada em cerâmicas de PLZT, já que seu desenvolvimento acompanha o das CFT. No capítulo II, discutimos os métodos de preparação (convencional de mistura de óxidos, MO, e alternativo de precipitação química, CO) e de caracterização dos pós cerâmicos desenvolvidos neste trabalho. No capítulo III, apresentamos e discutimos os resultados encontrados para a evolução estrutural e de fases dos pós preparados pelos dois métodos (MO e CO) para composições próximas à região de transição de fase difusa. No capítulo IV, mostramos os resultados obtidos na densificação de nossas amostras através de sinterização por dois estágios e sinterização por prensagem uniaxial a quente. Ambas as técnicas foram realizadas em montagens desenvolvidas no próprio laboratório do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (DF/UFSCar). No capítulo V, apresentamos os resultados para a caracterização ótica e eletro-ótica das amostras sinterizadas. Uma revisão dos efeitos eletro-óticos linear e quadrático em materiais é apresentada, com o desenvolvimento da teoria para policristais. Os resultados encontrados para o efeito eletro-ótico são discutidos com base nas características dielétricas e ferroelétricas das amostras analisadas, bem como na influência da concentração de lantânio e do método de preparação.

Vale salientar ainda que com a síntese de CFT's estamos abrindo uma nova frente de pesquisa no país, tanto para os estudos de física básica como para aplicações tecnológicas desses materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] Land, C.E. e Thacher, P.D. - *IEEE, Proceedings of the*, **57** (5), 751 (1969).
- [2] Land, C.E. e Thacher, P.D. - *IEEE Trans. Elect. Dev.*, **ED16** (6), 515 (1969).
- [3] Haertling, G.H. e Land, C.E. - *Ferroelectrics*, **3**, 269 (1972).
- [4] Hardtl, K.H. - *Ceramic Bulletin*, **54** (2), 201 (1975).
- [5] Jyomura, S., Matsuyama, I. e Kumada, A. - *Ferroelectrics*, **15**, 51 (1977).
- [6] Chen, D. et. al - *Ferroelectrics*, **27**, 73 (1980).
- [7] Cutchen, T. - *Ferroelectrics*, **27**, 173 (1980).
- [8] Dimza, V.I. et. al - *Ferroelectrics*, **90**, 45 (1989).
- [9] Isupov, V.A. - *Ferroelectrics*, **131**, 41 (1992).
- [10] Shrout, T.R. e Swartz, S.C. - Annual Report of the Materials Research Laboratory, volume IV, p. 1, University Park, PA (1993).

CAPÍTULO I - CERÂMICAS FERROELÉTRICAS TRANSPARENTES - UMA BREVE REVISÃO

1 - Introdução

Materiais eletro-óticos são aqueles nos quais um sinal elétrico pode ser transformado em uma informação ótica ou funções óticas podem ser controladas por uma sinal elétrico^[1]. Tais materiais foram inicialmente monocristais do tipo KDP, LiNbO_3 , LiTaO_3 , e SBN, ou mesmo cristais líquidos. No final da década de 60, cerâmicas ferroelétricas transparentes, ou CFT, sintetizadas pela primeira vez por Land e Thacher^[2], passaram a ser as mais novas integrantes na classe dos materiais eletro-óticos. Estes materiais podem apresentar alta transparência ótica, altos coeficientes eletro-óticos, tempos de resposta rápidos, alta resistividade elétrica, e baixo consumo de energia entre outros fatores. Desde sua obtenção, inúmeras aplicações (janelas óticas, filtros de cor, moduladores, mostradores, dispositivos de armazenamento de imagens, etc.) vêm sendo desenvolvidas^[3-6], baseadas em suas propriedades únicas. Materiais eletro-óticos monocristalinos atendem adequadamente à maioria dessas aplicações com dispositivos de alta performance, tais como chaveadores, moduladores e detetores óticos muito rápidos^[1]. Contudo, sua utilização em dispositivos de memória e armazenamento de imagens, que exigem grandes áreas com alta densidade de "bits", esbarra nas interações de tensão de longo alcance que ocorrem entre os estados de informação adjacentes. A situação exigida é tal que um estado de informação deva ficar separado de seus vizinhos dentro de um limite largo o suficiente para interromper o efeito de tensões, e pequeno o suficiente para manter o isolamento numa escala micrométrica. Este é, praticamente, o caso de uma cerâmica eletro-ótica: os grãos (cristalitos), com diâmetros médios na faixa de microns, são aleatoriamente orientados e separados entre si por um contorno com características ligeiramente diferentes daquelas dos grãos.

De uma forma geral as vantagens de cerâmicas eletro-óticas em relação aos monocristais são resumidas como^[7,8]: (a) CFT's podem ser fabricadas a princípio em qualquer forma ou tamanho; (b) na maioria das vezes seu custo de produção é menor; (c) seu eixo ótico é controlado pela direção do campo elétrico aplicado (e é colinear com ele), e pode ser chaveado para qualquer direção em pequenas ou grandes áreas; (e) sua atividade ótica (birrefringência efetiva) pode ser variada pelo chaveamento da magnitude e/ou direção da polarização ferroelétrica; e (f) algumas de suas propriedades

podem ser controladas ou otimizadas pela variação do tamanho de grão (cerâmicas com grãos médios $>2\mu\text{m}$ apresentam espalhamento de luz controlável eletricamente).

A obtenção de alta transparência ótica é uma necessidade básica para o material ferroelétrico cerâmico utilizado em dispositivos eletro-óticos, caso contrário nenhuma das outras propriedades seria efetivamente aproveitada. Embora o gap de energia da maioria das cerâmicas dielétricas ($\approx 3\text{eV}$) deixe-as transparentes para a radiação eletromagnética da região do visível ao infravermelho próximo ($0.3\text{-}10\mu\text{m}$), corpos cerâmicos preparados convencionalmente possuem poros, fases secundárias e contornos de grão que prejudicam o grau de translucidez ótica. Técnicas específicas para o controle desses fatores durante o processamento e fabricação foram desenvolvidas para obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes livres de poros e com alto grau de homogeneidade ótica, destacando-se entre elas métodos de precipitação química de pós e sinterização por prensagem à quente^[9-11]. Nas próximas seções será feita uma breve discussão sobre características básicas de materiais cerâmicos ferroelétricos transparentes (processamento, fabricação, propriedades microestruturais, ferroelétricas, óticas, etc.) bem como de suas aplicações tecnológicas. Essas características serão discutidas com base nas cerâmicas do sistema $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, ou apenas PLZT, não apenas por serem foco deste trabalho como também por sua história se confundir com o desenvolvimento das próprias CFT's.

2 - Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes - Definições

2.1 - Materiais Cerâmicos

Materiais cerâmicos são definidos como sólidos inorgânicos não metálicos, compostos por agregados de cristalitos (com diâmetro médio menor do que $100\mu\text{m}$) orientados aleatoriamente (ou seja, são materiais policristalinos)^[12,13]. Embora os cristalitos possuam uma estrutura interna ordenada como a de um monocrystal, suas orientações aleatórias dão um caráter isotrópico às propriedades macroscópicas do material cerâmico. Tais propriedades são um resultado direto das propriedades dos próprios cristalitos, de suas orientações relativas e dos contornos formados por eles (contornos de grãos). A figura 1 representa, de forma simplificada, microestruturas prováveis de um material policristalino cerâmico com suas principais definições.

2.2 - Materiais Ferroelétricos e Curva de Histerese

Um subgrupo dos materiais piroelétricos, que possuem a característica de serem espontaneamente polarizados em determinada faixa de temperatura, é conhecido como ferroelétricos (materiais FE)[14,15]. Tais materiais possuem momentos de dipolos elétricos espontâneos, agrupados em determinadas direções, formando ângulos específicos entre os grupos (domínios ferroelétricos). Os domínios são reversíveis sob a ação de um campo elétrico externo (inferior ao campo de ruptura dielétrica). Tal comportamento é ilustrado pela curva característica da polarização em função do campo elétrico aplicado a um material ferroelétrico, representada na figura 2. A princípio verifica-se um pequeno efeito para baixos valores do campo elétrico aplicado, até que o campo se torna suficiente para alinhar os domínios na sua direção (a polarização alcança sua saturação rapidamente a partir daí). Reduzindo o campo a zero, obtém-se uma polarização permanente líquida diferente de zero (polarização remanescente, P_r). Quando o campo é revertido, a polarização cai a zero e depois alcança novamente o valor de saturação, porém com direção oposta. Novamente, ao se retirar o campo observa-se a existência de uma polarização não nula (mas agora, $-P_r$), formando assim o ciclo de histerese. O campo no qual a polarização passa pelo zero e reverte o sinal é conhecido como campo coercitivo, E_c . Tal comportamento é válido não apenas para materiais ferroelétricos monocristalinos como também para materiais cerâmicos. Contudo, a polarização líquida nos cerâmicos é menor devido a aleatoriedade da direção dos cristalitos nos grãos do policristal.

Outra característica básica dos materiais ferroelétricos cerâmicos é que as transições de fase ferroelétricas (entre as fases ferro-, antiferro- e paraelétrica) sempre são acompanhadas por mudanças de simetria[14]. As temperaturas de transição são caracterizadas por variações abruptas ou por máximos, ou mínimos, em propriedades mensuráveis desses materiais, tais como calor específico, constante dielétrica e coeficientes de expansão térmica. A temperatura de transição ferro-paraelétrica, na qual o material deixa de apresentar características ferroelétricas e passa para uma estrutura com simetria cúbica, é conhecida como temperatura de Curie (T_c). A constante dielétrica em função da temperatura obedece a lei de Curie-Weiss acima de T_c .

Cerâmicas ferroelétricas possuem uma variedade de propriedades exploráveis para aplicações tecnológicas: alta constante dielétrica, altas constantes piezoelétricas (material pré-polarizado), perda dielétrica relativamente baixa, resistividade elétrica alta, etc[15]. Algumas composições especiais podem apresentar alta transmissão ótica e altos coeficientes eletro-óticos, conhecidas como cerâmicas ferroelétricas transparentes ou CFT.

2.3 - Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes

Materiais ferroelétricos na forma monocristalina normalmente possuem alta transparência ótica e propriedades eletro-óticas úteis, principalmente quando utilizados em conjunto com luz polarizada[16]. Contudo, monocristais possuem sérias desvantagens para aplicações comerciais devido a sua sensibilidade a umidade, falta de uniformidade ótica em áreas grandes, ao seu alto custo de síntese, ou a sua dificuldade de preparação em orientações e estequiometrias químicas definidas. Cerâmicas ferroelétricas, por sua vez, não apresentam as desvantagens acima, mas são conhecidas por sua alta opacidade que, a princípio, tornaria impraticável sua aplicação como componentes eletro-óticos. Porosidade, contornos de grão e refração devido às paredes de domínios contribuem para efeitos de espalhamento podem mascarar as propriedades óticas para fins de modulação de luz. O desenvolvimento de técnicas para a melhoria das características óticas de PZT (titanato zirconato de chumbo), nos laboratórios da empresa Sandia (EUA), levou à descoberta de cerâmicas com alto grau de transparência representadas pelas composições de PZT modificado com lantânio[15]. A tabela I apresenta um cronograma histórico do aparecimento das CFT's. A transparência foi finalmente obtida por (1) encontrar a concentração correta de La na formulação, providenciando o excesso ideal de PbO para a densificação, e (2) sinterizar o material por prensagem à quente sob condições otimizadas para a obtenção de densificação completa e tamanho de grão controlado. A composição foi 8% em mol de lantânio com razão Zr/Ti=65/35, designado como PLZT 8/65/35.

Trabalhos contínuos buscaram o aumento da translucidez de cerâmicas de PZT com diferentes modificadores[2,9,17-19]. O lantânio demonstrou ser o mais promissor entre os estudos. A razão para este comportamento ainda não foi bem compreendida. O La possui alta solubilidade em perovskitas do tipo do PZT, formando uma longa série de soluções sólidas com fases simples (o diagrama de fase do sistema PLZT será discutido adiante, na seção 4.3). A idéia é de que, como o lantânio reduz a distorção da cela unitária, conseqüentemente, também reduz a anisotropia ótica da rede cristalina. Ao mesmo tempo este modificante promove um crescimento uniforme do grão e uma microestrutura densa, livre de poros.

3 - Relações Básicas e Fenomenologia

3.1- Birrefringência e cerâmicas ferroelétricas

A velocidade da luz em meios densos (c_m) é menor do que no vácuo (c), portanto a razão entre as duas velocidades, definida como o índice de refração ($n=c/c_m$) do meio, é sempre maior do que a unidade (varia entre 1.0003 para o ar a 3.0 para sólidos)[20]. O índice de refração de cerâmicas de PLZT é considerado muito alto, $n=2.5$ [7].

O poder de uma substância refratar as ondas de luz é algumas vezes descrito como refringência, e substâncias que possuem dois índices de refração diferentes são reconhecidas como birrefringentes[20]. Cristais cúbicos (isotrópicos) não possuem birrefringência, contudo, cristais de todos os outros sistemas possuem. Cristais que possuem um único eixo (eixo ótico) cujo índice de refração é diferente dos índices dos eixos ortogonais a ele, são chamados de cristais birrefringentes uniaxiais. A diferença entre os dois índices de refração (Δn), ou a birrefringência propriamente dita, é definida como:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (1)$$

onde n_e é o índice de refração de uma onda que oscila em um plano paralelo ao eixo ótico e se propaga na direção perpendicular a ele, e n_o é o índice de refração de uma onda que oscila paralela a um dos outros eixos e se propaga na direção perpendicular à oscilação. Se n_e é maior ou menor do que n_o , a birrefringência é descrita como positiva ou negativa, respectivamente.

Cerâmicas ferroelétricas de PLZT possuem fases cristalinas principalmente com simetrias tetragonal e romboédrica, a temperatura ambiente[9]. Na escala microscópica são materiais birrefringentes uniaxiais e óticamente negativos, com valores de Δn na faixa de 0.018 a próximos de zero[7,21]. Estes valores são pequenos quando comparados aos de cristais naturais (que podem alcançar valores até 0.30), mas estão coerentes com a baixa distorção da cela unitária ($\sim 1\%$). Na escala macroscópica, a distribuição aleatória dos cristalitos mascara o efeito de birrefringência. O processo de polarização do material, pela aplicação de um campo elétrico, reorienta os domínios ferroelétricos na direção do campo, criando um eixo ótico (no caso, o eixo polar) e uma birrefringência efetiva. Ou seja, o material apresenta $\Delta n=0$ antes da aplicação do campo, mas possuirá um valor finito (que dependerá da sua composição química e do

grau de polarização) após o processo de polarização . A reorientação de domínios produz uma variação nas propriedades óticas do material. No caso de cerâmicas de PLZT com simetria cúbica, sem polarização espontânea, um eixo polar, e consequentemente um eixo ótico, é induzido apenas durante a aplicação do campo.

3.2 - Atraso de Fase Ótica[7,22,23]

O valor de Δn é uma quantidade significativa para o fenômeno de atraso de fase ótica de um material eletro-ótico, esquematizado na figura 3. Luz monocromática linearmente polarizada, ao entrar em uma cerâmica energizada eletricamente, divide-se em duas componentes perpendiculares entre si, x_1 e x_2 . Por causa dos diferentes índices de refração n_e e n_o , as duas componentes, com diferentes comprimentos de onda, propagar-se-ão no material com velocidades diferentes, resultando em uma diferença de fase (atraso de fase). Estas componentes não se interferem até a saída do material, onde se combinarão resultando em uma onda rotacionada em relação à onda original. O atraso de fase, designado por Γ , é uma função de Δn e do caminho percorrido no material, t , e é dado pela relação:

$$\Gamma = \Delta n \cdot t \quad (2)$$

Quanto maior Δn , maior é o atraso de fase. Haverá uma certa voltagem elétrica suficiente para um atraso de meia-onda entre uma componente e outra, resultando em uma rotação de 90° da luz linearmente polarizada. Esta rotação permitirá que a luz passe totalmente por um segundo polarizador, se este estiver perpendicular ao primeiro (condição cruzada), ou que seja bloqueada se estiver paralelo. O chaveamento da cerâmica com um campo elétrico de um estado de atraso de fase zero para um de meia-onda, criará um chaveador de luz . Nota-se na figura 3, que as direções de vibração dos polarizadores são de 45° em relação à direção do campo aplicado, ou do eixo ótico, para a condição de observação de efeito máximo. Nesta configuração, a razão entre a intensidade de luz transmitida e a incidente é:

$$\frac{I_t}{I_i} = \sin^2 \frac{\pi \cdot \Gamma}{\lambda} = \sin^2 \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot t}{\lambda} \quad (4)$$

onde I_i é a intensidade de luz incidente, I_t é a intensidade de luz transmitida e λ é o comprimento da luz monocromática. Da eq. 4 vemos que, quando $\Gamma=0$ ou múltiplos inteiros de λ , a razão de intensidades é zero, e quando $\Gamma=n\lambda/2$ ($n=1,3,5,\dots$), a razão é 1. O primeiro máximo é conhecido como voltagem de meia-onda, ou V_π . A relação acima mostra que a intensidade de luz ondula em máximos e mínimos. A figura 4 apresenta este comportamento para diferentes comprimentos de onda para cerâmicas de PLZT 9/65/35. É interessante reparar que há mais máximos e mínimos (ondas de atraso) para comprimentos de ondas menores (azul) do que para comprimentos de onda mais longos (vermelho), para o mesmo intervalo do campo elétrico analisado.

3.3 - Efeito Eletro-ótico

O efeito eletro-ótico em cerâmicas ferroelétricas pode se apresentar de três formas: (1) como um efeito quadrático (efeito Kerr), tal que Δn é uma função quadrática do campo elétrico E ; (2) como um efeito linear (efeito Pockels), onde há uma relação linear entre Δn e E ; e (3) materiais de memória ótica, com estados eletro-óticos remanescentes chaviáveis. Estes efeitos estão representados na figura 5 e são encontrados em composições de PLZT distintas, porém com concentrações de La muito próximas. Pela figura, nota-se que as propriedades ferroelétricas (caracterizadas pela curva de histerese) estão vinculadas ao comportamento do efeito eletro-ótico. Para os dois primeiros casos, a caracterização do efeito é realizada pelos seus coeficientes eletro-óticos R e r_c , respectivamente. E podem ser calculados pelas seguintes relações[22]:

$$R = -\frac{2\Gamma}{n^3 \cdot t \cdot E^2} = -\frac{2\Delta n}{n^3 \cdot E^2} \quad (\text{Efeito Kerr}) \quad (6)$$

$$r_c = -\frac{2\Gamma}{n^3 \cdot t \cdot E} = -\frac{2\Delta n}{n^3 \cdot E} \quad (\text{Efeito Pockels}) \quad (7)$$

onde cada grandeza já foi definida anteriormente.

4 - Materiais

4.1 - Composições

Desde a obtenção de transparência de PLZT[2,19], várias outras composições foram estudadas como cerâmicas ferroelétricas transparentes[9,24-32] (ver Tabela II). Em alguns casos, as propriedades desses materiais são praticamente similares as do PLZT, e poderiam substituí-lo se fossem mais simples de serem produzidos, o que nem sempre é o caso. Composições de PLZT continuam sendo as únicas cerâmicas eletro-óticas comerciais.

A fórmula geralmente utilizada para todo o sistema PLZT é[19]:

onde os íons La^{+3} substituem os íons Pb^{+2} nos sítios A da estrutura perovskita ABO_3 (discutida a seguir, na seção 4.2). Esta fórmula assume que toda a compensação de carga é realizada por vacâncias nos sítios B (Zr,Ti).

4.2 - Estrutura e Simetria

A cela unitária típica de cerâmicas de PLZT está representada na figura 6 para temperaturas acima de T_c (simetria cúbica). Ela é do tipo ABO_3 , designada por estrutura perovskita ou do tipo octaedro de oxigênio[12]. Nos sítios A, Pb^{+2} e La^{+3} revezam-se, enquanto que nos sítios B, Zr^{+4} e Ti^{+4} . Em temperaturas inferiores a T_c , a cela unitária distorce-se, passando para simetrias tetragonal, romboédrica ou ortorrômbica.

4.3 - Diagrama de Fase do PLZT

O diagrama de fase a temperatura ambiente do sistema PLZT está representado na figura 7. Dados de propriedades dielétricas, difração de raios-X, ciclos de histerese e propriedades óticas foram utilizados para estabelecer os contornos de fase e regiões de estabilidade[9]. O diagrama foi baseado em centenas de composições preparadas por mistura de óxidos, a partir da fórmula 8, e prensadas à quente. Da figura 7, pode-se notar que: (1) soluções sólidas existem em toda a faixa da razão Zr/Ti e baixas

concentrações de La; (2) pequenas variações na concentração de La produz grandes variações nas áreas de estabilidade de fase; (3) a solubilidade do lantânio na estrutura do PLZT é menor que 35%; (4) o acréscimo de La reduz a estabilidade das fases ferroelétricas (romboédrica e tetragonal) em favor das fases cúbica não-ferroelétrica e ortorrômbica anti-ferroelétrica (fase não-polar com momentos de dipolo entre celas unitárias adjacentes alinhados opostamente); e (5) a adição de La reduz a temperatura de Curie T_c quase que linearmente numa taxa de 37°C por mol de lantânio. A área hachuriada, ao longo do contorno das fases ferroelétrica-paraelétrica (FE-PE), representa uma região de fases ferroelétricas metaestáveis (induzidas por campos elétricos suficientemente altos) e com transição de fase difusa. Este fenômeno é descrito como um comportamento "relaxor", e composições desta região apresentam efeito eletro-ótico quadrático[21]. Outros nomes pelos quais também é descrito o comportamento ferroelétrico das fases nessa região são "penferroeletricidade" e "quasi-ferroeletricidade"[7].

5 - Preparação do material

5.1 - Síntese de pós

Cerâmicas são geralmente preparadas a partir da mistura de óxidos, carbonatos, acetatos e nitratos[12,13]. O trabalho inicial em cerâmicas de PLZT baseou-se no método de mistura de óxidos, mas apresentou-se inadequado do ponto de vista da uniformidade química e ótica[9]. Um método de preparação química específico para estas composições foi desenvolvido, utilizando soluções organo-metálicas de alta pureza como precursores[11]. Tal processo obteve sucesso na produção de grandes volumes de PLZT, com alto grau de qualidade ótica.

5.2 - Sinterização

Em adição à escolha de composição e de processamento de pó, a etapa de densificação do material cerâmico é mais uma etapa crítica para a obtenção de transparência. A técnica que mais tem encontrado sucesso na fabricação de produtos com qualificações para as CFT é o de prensagem à quente (uniaxial ou isostática)[11,33], em altas temperaturas ($1100-1300^\circ\text{C}$). Outras técnicas de densificação envolvem sinterização com atmosfera rica em PbO e fluxo de O_2 [34], por

dois estágios com controle de atmosfera^[35], e por dois estágios com prensagem à quente e subsequente tratamento térmico em atmosfera de PbO^[36].

6 - Propriedades

6.1 - Propriedades químicas

Em relação às propriedades químicas de materiais eletro-óticos, as cerâmicas de PLZT possuem as seguintes vantagens^[7]: (1) insensibilidade a umidade; (2) alta estabilidade em atmosferas oxidantes à altas temperaturas(>800°C); (3) resistência à ação de bases fortes, tais como NaOH; (4) dureza moderada (5 na escala Mohs), que facilita o polimento;(5) alta resistência a todos os solventes orgânicos. Quanto às desvantagens: (1) fraca resistência a ácidos fortes, tais como H₂SO₄, HCl e HNO₃, e quase nenhuma resistência ao HF, mesmo diluído, e que por isso é normalmente utilizado para o ataque químico deste material; (2) susceptibilidade a ácidos fracos, tais como o ácido acético, se PbO em excesso está nos contornos de grão; e (3) fácil tendência a se reduzir em atmosferas não-oxidantes, como H₂ e N₂, mesmo em temperaturas relativamente baixas (a partir de 540°C), tornando-se opacas. Embora o PLZT seja considerado quimicamente inerte a temperatura ambiente, ele contém óxido de chumbo que volatiliza a temperaturas >900°C.

6.2 - Propriedades microestruturais^[7,15]

Materiais do sistema PLZT são caracterizados por microestruturas altamente uniformes de grãos orientados aleatoriamente. Em cerâmicas prensadas à quente praticamente nenhuma porosidade é evidenciada, como resultado da pressão externa que auxilia na remoção dos poros enquanto o material ainda está termoquimicamente ativo.

O tamanho de grão final é controlado pelas condições de preparação do pó e da sinterização. Cerâmicas eletro-óticas são preparadas, geralmente, com diâmetros médios de grãos na ordem de 2 a 10µm, dependendo do efeito eletro-ótico desejado. Se a birrefringência é o efeito desejado, então grãos pequenos são necessários para o material com memória ferroelétrica (que apresenta efeito eletro-ótico linear) e, tanto pequeno como grande, para materiais em estados não-ferroelétricos (que apresenta efeito eletro-ótico quadrático). Se efeitos de espalhamento serão utilizados, então tamanhos de grão grandes serão requeridos para ambos materiais.

Outro fator de interesse na microestrutura desses materiais é a ausência de segundas fases precipitadas ao longo dos contornos de grãos e em pontos triplos, em cerâmicas de alta transparência. Se existem, são fases líquidas de PbO em excesso não volatilizado e de outros compostos, tais como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que podem ter sido desenvolvidos no material durante a calcinação ou sinterização.

Os padrões de domínios ferroelétricos podem ser revelados na microestrutura desses materiais (com fase ferroelétrica ativa) através de técnicas de ataque químico. Isto ocorre porque um extremo do momento de dipolo reage mais rapidamente do que o outro extremo, formando relevos. No caso de cerâmicas de PLZT um padrão singular é verificado: (1) não se observa contornos de grãos atacados; (2) as estruturas de domínios ultrapassam os limites dos contornos de grãos, indicando desordem estrutural no contorno; e (3) os tamanhos de domínios variam grandemente (entre 0.5 e 10 μm), sendo fortemente influenciados pelo tamanho de grão, pela condição de polarização e por tensões.

6.3 - Propriedades elétricas e dielétricas

Cerâmicas ferroelétricas têm as seguintes principais características elétricas[7,15]: (1) altas constantes dielétricas relativas ($K=200-8000$) em relação a isolantes ordinários ($K=5-100$); (2) perdas dielétricas relativamente baixas (0.1-6%); (3) resistividade elétrica alta ($>10^{13}\Omega\text{cm}$); (4) campos elétricos moderados onde ocorre a quebra dielétrica (100-120kV/cm) ; e (5) comportamento elétrico não-linear, como observado no ciclo de histerese. Somados a isto, nos materiais ferroelétricos, efeitos mecânicos e óticos interagem com campos elétricos externos, resultando em propriedades eletromecânicas e eletro-ólicas.

A constante dielétrica relativa a baixos campos ($\sim 2\text{V/cm}$) e baixas frequências ($\sim 1\text{kHz}$) em função da temperatura, para várias composições de PLZT, está representada na figura 8. O valor máximo e a temperatura do máximo da constante dielétrica cai com adição de La, nas concentrações entre 7-12% em mol para $\text{Zr/Ti}=65/35$. As mais altas concentrações de lantânio também alargam exageradamente o pico.

6.4 - Propriedades óticas

A transmissão ótica de cerâmicas de PLZT é altamente dependente da concentração de lantânio no material[7,21]. Ambas, baixas e altas concentrações, não

conduzem a materiais com alta transmissão ótica, contudo por motivos distintos. Para pequenas concentrações de lantânio, a alta birrefringência e as paredes de domínios ferroelétricos provocam grande espalhamento da luz e, em concentrações muito altas, aparecem segundas fases precipitadas nos contornos de grão, que provocam opacidade. A concentração específica de La que atinge a transparência depende da razão Zr/Ti. Para Zr/Ti=65/35, o intervalo de 8 a 16% em mol de La proporciona o maior grau de transparência. A transmissão ótica característica da composição PLZT 9/65/35, na faixa do visível ao infravermelho, está apresentada na figura 9. Devido ao alto índice de refração do PLZT, $n=2,5$ (como mencionado na seção 3.1), as perdas por reflexão nesse material chegam a $\approx 31\%$ [7]. Então, como pode ser observado na figura 9, a composição 9/65/35 apresenta praticamente 100% de transmissão (descontando as perdas por reflexão) em todo o espectro do visível e em boa parte do infra-vermelho. No extremo de baixos comprimentos de onda, a luz transmitida cai a partir de 450 nm, e vai a zero em $\sim 370\text{nm}$.

6.5 - Propriedades eletro-ópticas

Entre os diferentes tipos de efeitos eletro-óticos no PLZT, destacam-se[7,9]: (1) a birrefringência quadrática; (2) a birrefringência linear; e (3) birrefringência com memória (ver fig. 5). O primeiro ocorre em materiais não-ferroelétricos com ciclos de histerese estreitas ("slim loop"), como o PLZT 9/65/35, 10/65/35 e 8/70/30. Os dois últimos referem-se a composições nas fases ferroelétricas tetragonal (8/40/60 e 12/40/60) e romboédrica (7/65/35 e 8/65/35), respectivamente.

Os coeficientes eletro-óticos de materiais cerâmicos de PLZT são geralmente várias vezes superior ao de materiais monocristalinos[22]. A dependência do coeficiente eletro-ótico quadrático com a temperatura para a composição 9/65/35 está representada na figura 10. Pode-se perceber que R decresce de um fator 3.5 entre -40 a $+80^\circ\text{C}$, significando uma redução de $\sqrt{3.5}$ ou 1.9 na voltagem de operação. Para certas aplicações tal efeito obriga a medidas de compensação de temperatura para a manutenção da voltagem de operação.

7 - Aplicações

A maior utilização de cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT é em dispositivos do tipo chaveadores e moduladores de luz[37]. Eles utilizam os princípios de atraso de fase ótica, descritos na seção 3.2 deste capítulo. Na figura 11 encontra-se a

configuração básica de um dispositivo tipo chaveador (estados "on-off"). Capacetes e visores protetores de luz em excesso (provocada por descargas elétricas, chamas de solda ou mesmo explosões) também são produzidos em escala industrial, utilizando cerâmicas de PLZT^[38]. Um foto-sensor no capacete é acionado quando excesso de luz ultrapassa limites seguros para os olhos, retirando a voltagem de operação para o visor de proteção funcionar como um chaveador em "off".

Diversos dispositivos foram (e estão sendo!) desenvolvidos para a utilização de CFT's, baseados em diferentes efeitos gerados por estes materiais. A tabela III traz alguns exemplos dessas aplicações e suas características básicas.

REFERÊNCIAS

- [1] Levi, L. - *"Applied Optics"*, John Wiley & Sons, vol. 2, N.Y. (1980).
- [2] Land, C. E. e Thacher, P. D. - *Proceedings of the IEEE*, **57**(5), 751 (1969).
- [3] Haertling, G. H. - *Ferroelectrics*, **75**, 25 (1987).
- [4] Uchino, K. - *Ferroelectrics*, **91**, 281 (1989).
- [5] Utsonomiya, T. - *Ferroelectrics*, **109**, 229 (1990).
- [6] Nagata, K. e Namba, N. - *Ferroelectrics*, **109**, 241 (1990).
- [7] Levinson, L. M., ed. - *"Electronic Ceramics"*, Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1988).
- [8] Sternberg, A. - *Ferroelectrics*, **91**, 53 (1989).
- [9] Haertling, G. H. e Land, C. E. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1(1971).
- [10] Haertling, G. H. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(6), 303 (1971).
- [11] Haertling, G. H. e Land, C. E. - *Ferroelectrics*, **3**, 269 (1972).
- [12] Kingery, W.D., Bowen, H. K. e Uhlmann, D. R. - *"Introduction to Ceramics"*, John Wiley & Sons, 2a. ed., N.Y. (1975).
- [13] Ichinose, N., ed. - *"Introduction to Fine Ceramics"*, John Wiley & Sons, N.Y. (1987).
- [14] Zheludev, I. S. - *"Physics of Crystalline Dielectrics"*, vol. 2, Plenum Press, N.Y. (1971).
- [15] Buchanan, R., ed. - *"Ceramic Materials for Electronics"*, Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1986).
- [16] Smolenskii, G. A., ed. - *"Ferroelectric e Related Phenomena"*, Gordon e Breach Science Publishers, N.Y. (1984).
- [17] Haertling, G. H. - *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **43**(12), 875 (1964).
- [18] Haertling, G. H. e Zimmer, W. J. - *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **45**(12), 1084 (1966).
- [19] Thacher, P. D. e Land, C. E. - *IEEE Trans. Elect. Dev.*, **ED-16**(6), 515 (1969).
- [20] Jenkis, F. A. e White, H. E. - *"Fundamentals of Optics"*, McGraw-Hill Int. Ed., 4a. ed., NY (1987).
- [21] Land, C. E. e Thacher, P. D., ed - *"The Physics of Opto-electronic Materials"*, Plenum Press, NY (1971).
- [22] Yariv, A. e Yeh, P. - *"Waves in Crystals"*, John Wiley e Sons, NY (1983).
- [23] Yariv, A. - *"Introduction to Optical Electronics"*, Holt Rinehart e Winston, 2a. ed., NY (1976).
- [24] Cutchen, J. T. e Haertling, G.H. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(5), 225 (1973).
- [25] Miyauchi, K. e Toda, G. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(4), 157 (1975).
- [26] Hayashi, S., Waku, S., e Shibata, H. - *Ferroelectrics*, **10**, 181 (1976).
- [27] Yokosuka, M. - *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**(2), 379 (1977).
- [28] Debely, P., Gunter, P. e Arend, H. - *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(12), 606 (1979).

- [29] Sternberg, A. R. et al. - *Ferroelectrics*, **34**, 153 (1981).
- [30] Gutu-NelLand, A., Schichl, H. e Springer, J. - *Ferroelectrics*, **49**, 151 (1983).
- [31] Masuda, Y. - *Ferroelectrics*, **63**, 261 (1985).
- [32] Yokosuka, M. - *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(12), 1871 (1986).
- [33] Hardtl, K. H. - *Ceram. Bull.*, **54**(2), 201 (1975).
- [34] Snow, G. S. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(2), 91 (1973).
- [35] Snow, G. S. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(9), 479 (1973).
- [36] Okazaki, K., Otsubo, I. e Toda, K. - *Ferroelectrics*, **10**, 195 (1976).
- [37] Cutchen, J. T., Harris Jr., J.O. e Laguna, G. R. - *Appl. Optics*, **14**, 1866 (1975).
- [38] Cutchen, J. T. - *Ferroelectrics*, **27**, 173 (1980).
- [39] Ichinose, N. - *J. Elect. Eng.*, **21**(205), 82(1984).

TABELAS

TABELA I - Cronograma histórico do desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas transparentes[15].

Ano	Desenvolvimento
1965	Técnicas de prensagem à quente de cerâmicas de PZT dopado
1966	Medidas das propriedades de espalhamento ótico de materiais FE - definição da dependência com a polarização
1967	Medidas das propriedades de birrefringência ótica de materiais FE - definição da dependência com a polarização
1968	Medidas de espalhamento reduzido em PZT dopado com La
1969	Desenvolvimento de cerâmicas transparentes de PLZT - definição do diagrama de fase e de propriedades
1970	Desenvolvimento de técnicas de prensagem à quente - atmosfera rica em oxigênio
1970	Desenvolvimento de processamentos químicos para as CFT's
1972	Sinterização de cerâmicas de PLZT com qualidade ótica
1975	Sinterização de cerâmicas transparentes de PLZT em vácuo/oxigênio

TABELA II - Algumas composições de cerâmicas ferroelétricas transparentes.

Composição	Notação	Referência
(Pb,La)(Zr,Ti)O ₃	PLZT	Haertling and Land[9]
(Pb,La)(Hf,Ti)O ₃	PLHT	Cutchen and Haertling[24]
(Pb,Ba,Sr)(Zr,Ti)O ₃	PBSZT	Miyauchi and Toda[25]
(Pb,Sn)(In,Zr,Ti)O ₃	PSIZT	Hayashi et al.[26]
(Pb,Ba,La)Nb ₂ O ₆	PBLN	Yokosuka[27]
K(Ta,Nb)O ₃	KTN	Debely et al.[28]
Pb(Sc,Nb)O ₃	PSN	Sternberg et al.[29]
(Ba,La)(Ti,Nb)O ₃	BLTN	Gutu-Nelle et al.[30]
(Pb,La,Li)(Zr,Ti)O ₃	PLLZT	Masuda[31]
(Pb,La,Sr)(Nb,Zr,Ti)O ₃	PLSNZT	Yokosuka[32]

TABELA III - Exemplos de aplicações de cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT[39].

Efeito	Operação	Característica	Aplicação
eletro-ótico	aplicação de um campo elétrico	refração complexa	elementos de memória ótica "displays" moduladores óticos chaveadores válvulas óticas
espalhamento induzido	aplicação de um campo elétrico ou tensão mecânica	espalhamento de luz	
distorções elétricas na superfície	aplicação de um campo elétrico	reflexão de luz	"displays"
taxa de refração induzida por luz	irradiação de luz e campo elétrico "bias"	taxa de refração	holografia
fotocrômico	irradiação de luz	absorção de luz	"displays"

FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das microestruturas de um material policristalino cerâmico[13].

Figura 2 - Curva de histerese típica de materiais ferroelétricos[15]. Onde P_r é a polarização remanescente, P_s , a polarização espontânea, e E_c , o campo coercitivo.

Figura 3 - Atraso de fase ótica em uma cerâmica eletro-ótica de PLZT ativada. A situação está representando um atraso de fase que proporciona luz transmitida máxima para o caso de polarizadores cruzados[22].

Figura 4 - Intensidade de luz em função do campo elétrico, para um modulador de PLZT (como representado na figura 3), nos comprimentos de onda azul, verde e vermelho[7].

Figura 5 - Efeito eletro-ótico e curva de histerese ferroelétrica para cerâmicas de PLZT com (a) birrefringência quadrática, (b) birrefringência linear e (c) birrefringência com memória[7,21].

Figura 6 - Estrutura perovskita (ABO_3), em $T > T_c$, para o sistema PLZT[12]. Nos sítios A revezam-se Pb^{+2} e La^{+3} , e nos sítios B, Zr^{+4} e Ti^{+4} .

Figura 7 - Diagrama de fases do PLZT à temperatura ambiente^[9]. Composições preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas por prensagem a quente. Onde FE_{Rh} , FE_{Tet} , AFE e $PE_{cúbica}$ são as fases ferroelétrica romboédrica, ferroelétrica tetragonal, antiferroelétrica e paraelétrica cúbica, respectivamente.

Figura 8 - Dependência com a temperatura da constante dielétrica relativa (em 1kHz) para composições de PLZT com razão $Zr/Ti=65/35$ ^[9].

Figura 9 - Transmissão ótica em função do comprimento de onda da luz para a composição PLZT 9/65/35[7]. A figura em destaque apresenta toda a banda de transmissão ótica deste material.

Figura 10 - Dependência com a temperatura do coeficiente eletro-ótico quadrático R para a composição 9/65/35[7].

Figura 11 - Configuração típica de um chaveador eletro-ótico com polarizadores cruzados^[7].

CAPÍTULO II - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Síntese de Pós de PLZT

A preparação de pós de cerâmicas transparentes de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio segue, comumente, duas rotas: (1) a de co-precipitação química a partir de alcóxidos, oxalatos, nitratos e/ou acetatos, e (2) a de mistura de óxidos ou carbonatos[1-6]. A preparação química de pós de PLZT, a partir de precursores líquidos[1], demonstrou ser eficiente no aumento da homogeneidade química do material, obviamente pelo fato de que a mistura dos íons constituintes é realizada em uma escala atômica. Essa condição é limitada na mistura mecânica do processo por mistura de óxidos. Contudo, este último método de síntese ainda é interessante devido ao seu menor custo de produção.

Trabalhos mais recentes dedicaram-se à síntese de PLZT através do processo sol-gel[7,8]. Porém, este processamento tem sido mais utilizado para a obtenção de filmes cerâmicos (finos e espessos)[8].

Neste capítulo discutiremos o trabalho desenvolvido para a síntese de pós cerâmicos de PLZT a partir de dois processos: o convencional por mistura de óxidos e um método alternativo de precipitação química, desenvolvido no próprio laboratório do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCF).

1.2 - Características de Pós Cerâmicos

A caracterização e o controle das propriedades físicas e químicas de pós cerâmicos é essencial na produção de cerâmicas eletrônicas, assim como de cerâmicas ferroelétricas transparentes. As características de uma cerâmica sinterizada dependem do grau de qualidade da matéria-prima utilizada, tanto quanto dos pós cerâmicos preparados a partir desta matéria-prima.

Entre as mais importantes propriedades de pós destacam-se: composição química, forma e distribuição de tamanho de partícula, forma e distribuição de tamanho de aglomerados, e dureza de partículas e de aglomerados[9]. O efeito destas propriedades nas características de um pó cerâmico são interdependentes.

A interação dos materiais precursores durante a preparação do pó e a sequência de reações durante seu processamento são muito complexas. A caracterização das

propriedades acima certamente é um passo no sentido de controlar o processo de preparação de pós.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1- Métodos Analíticos e Instrumentais

2.1.1 - Análise Termo-gravimétrica (ATG) e Termo-diferencial (ATD)

Qualquer material que sofra uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, libera (reação exotérmica) ou absorve (reação endotérmica) energia^[10]. A técnica de análise termo-diferencial (ATD) baseia-se em medir a variação de energia (entalpia), através da variação de temperatura (ΔT) nas proximidades do material, durante uma reação, em relação à temperatura de uma referência inerte, padrão. As temperaturas em que ocorrem as reações serão caracterizadas, bem como o tipo de reação (endo- ou exotérmica), analisando-se a curva ΔT versus temperatura. A análise da variação do peso da amostra no decorrer do processo térmico, com uma referência que não sofra alterações de peso, é conhecida como análise termo-gravimétrica (ATG).

Neste trabalho o equipamento utilizado foi um DTA/DTG Stanton Redcroft, modelo STA-780 (Depto. de Engenharia Química-UFSCar), e foi operado pelo colega Eng. Bruno A. Menegazzo. A utilização da técnica visou, principalmente, a observação da sequência de reação na formação do PLZT.

2.1.2 - Análise por Difração de Raios-X

A análise do grau de cristalização e das fases constituintes do material estudado (e de seus respectivos parâmetros de rede) foi realizada através da técnica de difração de raios-X de pó^[11]. Utilizou-se os serviços do laboratório de difração de raios-X do Instituto de Física de São Carlos, que possui um difratômetro Rigaku, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Todas as varreduras foram realizadas a temperatura ambiente, e com ângulo de varredura (2θ) entre 20 e 60°. Os parâmetros de rede de cada composição foram calculados a partir das posições dos picos do espectro de difração, usando um programa de refinamento por mínimos quadrados^[12].

2.1.3 - Análise de Tamanho, Forma, Distribuição e Aglomeração de Partículas

2.1.3.a - Análise de Distribuição de Tamanho de Partículas por Sedimentação

A distribuição de tamanho e o diâmetro médio de partículas foram obtidos em um sistema que usa o princípio de sedimentação. A velocidade com que uma partícula sedimenta em um líquido é medida e o raio da partícula pode ser determinado, através da lei de Stokes^[13]. Utilizou-se os serviços da Divisão de Cerâmicas do Depto. de Engenharia de Materiais, UFSCar, para a realização dos ensaios. O equipamento utilizado, um sedígrafo Micrometrics, modelo 5000 ET, analisa a variação da concentração de partículas do porta-amostra em um intervalo de tempo através de um feixe de raios-X (efeitos de absorção).

Nos ensaios, todas as amostras foram dispersadas com ultra-som, por 10min.

2.1.3.b - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise de tamanho, forma e estado de aglomeração de partículas utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura^[14]. Utilizou-se os serviços do Laboratório de Microscopia e Difração de raios-X do Depto. de Engenharia de Materiais/UFSCar (microscópio Zeiss, modelo DSM-940) e, também, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais/UFSCar (microscópio Leica Cambridge, modelo Stereoscan 440)

2.2 - Síntese dos Pós

2.2.1 - Preparação por Mistura de Óxidos

Óxidos de alta pureza, especificados na Tabela I, foram utilizados para a preparação convencional de pós de PLZT, com fórmula nominal proposta por Haertling e Land^[15]:

Esta composição será denominada daqui em diante por PLZT 9/65/35 MO, seguindo a nomenclatura mais usual observada na literatura (ver capítulo I).

A fórmula (1) assume que todos os sítios A (Pb,La) da estrutura perovskita ABO_3 (ver figura 6 do cap. I) estão completos, e que a compensação de cargas é realizada por vacâncias nos sítios B (Zr, Ti). Uma fórmula alternativa^[15]:

também é utilizada em composições nas quais dopantes trivalentes (lantânio neste caso) são usados para a substituição de Pb. A fórmula (2) assume que a eletroneutralidade da rede é mantida pela criação de vacâncias de chumbo, o que aparentemente a tornaria mais provável do que a fórmula (1), considerando a alta volatilidade de PbO acima de 1000°C nesses materiais^[16,17]. Contudo, Haertling e Land^[15] observaram que a fórmula (1) é mais adequada que a fórmula (2) para a preparação de cerâmicas transparentes de PLZT, porque: (a) com a fórmula (1) pode-se obter material transparente, com a fórmula (2), não necessariamente; e (b) sinterizações com controle convencional de atmosfera revelam que o material preparado com a fórmula (1) perde massa (na forma de PbO) durante a queima, enquanto que, com a fórmula (2), há ganho de massa. Este último fato sugere que materiais preparados a partir da fórmula (2) são deficientes de chumbo, enquanto que aqueles preparados pela fórmula (1) são, provavelmente, ricos em PbO .

A razão 9/65/35 para as concentrações de lantânio, zircônio e titânio, respectivamente, foi escolhida pelas qualidades óticas (alta transparência) e eletro-óticas (altos coeficientes eletro-óticos) dessa composição (ver seções 6.4 e 6.5 do cap. I).

A mistura dos óxidos componentes foi feita em um moinho de bolas (construído na Oficina Mecânica do DF-UFSCar), em frascos de polietileno contendo cilindros de ZrO_2 e H_2O destilada, por 1/2 hora. A secagem ocorreu em estufa, em torno de 70°C . Em seguida, a mistura foi calcinada em cadinhos de Al_2O_3 , em fornos tipo mufla, no ar.

O pó PLZT 9/65/35 MO foi analisado segundo a forma e distribuição do tamanho de partículas (MEV e sedígrafo) e estado de cristalização (DRX).

2.2.2 - Preparação por um método alternativo de precipitação química

Um método alternativo de precipitação química (e de baixo custo) de cerâmicas a base de titanato zirconato de chumbo, desenvolvido por Menegazzo e Eiras^[18], foi utilizado na preparação de pós de PLZT pela rota química.

O fluxograma da figura 1 resume as etapas do processamento do pó, designado PLZT CO. O PLZT 9/65/35 MO, calcinado a 850°C por 3.5h, foi utilizado como precursor. A escolha do tempo e temperatura de calcinação foi baseada nos resultados obtidos por Menegazzo^[19] para amostras de titanato zirconato de chumbo (PZT). Testes de análise

química quantitativa, mostraram que o PZT está praticamente reagido a 850°C/3.5h. O pó foi dissolvido em ácido nítrico (1g:2.5ml) em temperaturas de ~70°C, por 1.5h. Sob agitação contínua, uma solução aquosa de hidróxido de amônio foi adicionada para promover a precipitação, até atingir pH entre 9 e 10. Em seguida, o precipitado foi lavado em álcool e filtrado. Depois de seca, a torta foi calcinada em cadinhos de Al₂O₃, em fornos tipo mufla, no ar. Uma descrição mais detalhada do método, inicialmente desenvolvido para cerâmicas de PZT, pode ser obtida nas refs. 19 e/ou 20.

No processamento do PLZT CO, as etapas de lavagem e secagem da torta precipitada sofreram alguns testes de otimização, que estão detalhados na próxima seção.

2.2.2.a - Otimização dos processos de lavagem e secagem

A preparação do PLZT por métodos químicos, com partículas na faixa de submicron tem sido objeto de vários estudos nos últimos anos[21-24]. Contudo, a secagem é uma das etapas críticas para a obtenção de pós finos preparados quimicamente e, raramente, é discutida ou mencionada na literatura. Nesta etapa do trabalho, realizada em conjunto com o colega Eng. Bruno A. Menegazzo, foram estudadas as características físicas de pós de PLZT CO 9/65/35, sujeitos a processos de lavagem e secagem distintos.

O processo de lavagem é longo quando se opta por filtros finos devido à presença de partículas muito finas no material precipitado. Por outro lado, filtros mais grosseiros aceleram a filtragem, mas podem permitir a perda de material. Antes da etapa de lavagem e filtragem, o precipitado (a solução, após adição de NH₄OH) foi dividido em dois lotes, PLZT F e PLZT S. O primeiro lote (PLZT F) foi floculado com poliacrilamida diluída em H₂O (0.025g:75ml). Após a lavagem com H₂O, os precipitados foram filtrados a vácuo. A floculação facilitou e acelerou o processo de filtragem. Após esta etapa, cada lote foi dividido novamente em outros três. Dois deles foram secos em estufa, a 70° C, denominados PLZT F1 e S1, e PLZT F3 e S3. A secagem da série 3 ocorreu com vapor de H₂O (mantido com frascos de água dentro da estufa). O terceiro lote de cada precipitado (PLZT F2 e S2), foi lavado novamente em álcool etílico absoluto, e seco a vácuo, a temperatura ambiente. Após a calcinação (550°C/1h), os pós foram moídos, em acetona, em um moinho de bolas, por 1, 6 e 15h. Em seguida, foram secos em estufa a 70°C, por 1h.

O estado de aglomeração do material precipitado e sua influência na reatividade dos pós e na distribuição e tamanho de partículas após a calcinação foi analisado para cada processo. O estado de agregação dos pós calcinados, moídos por 1, 6 e 15h também foi observado. As técnicas utilizadas para a análise dos pós foram difração de raios-X,

microscopia eletrônica de varredura e distribuição de tamanho de partículas (discutidos nas seções acima).

2.3 - Comparação Qualitativa Entre os Métodos de Síntese Através da Análise das Propriedades Dielétricas do Material

Cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT X/65/35 apresentam diferentes características dielétricas e eletro-ópticas para cada concentração de La^[15]. Composições desses materiais, na faixa de concentração >7% em mol de lantânio, não podem ter sua estequiometria identificada somente a partir de dados de DRX porque, nesse intervalo, a única estrutura cristalizada é a de uma fase perovskita com simetria indistinta da cúbica^[25].

Nesta parte do trabalho, a estequiometria das composições de PLZT MO e CO, preparadas nominalmente na razão 9/65/35 (fórmula (1)), foi analisada através da comparação de medidas da constante dielétrica relativa das amostras, em função da temperatura, com os resultados encontrados na literatura. Discos de 20mm de diâmetro e 3mm de espessura foram obtidos por prensagem uniaxial e isostática dos pós MO e CO (calcinados a 850 e 550°C, respectivamente e moídos por 5h). A sinterização ocorreu em forno tipo mufla a 1200°C, em diferentes tempos (6-15h). Durante a queima, as amostras foram mantidas em cadinhos de alumina com pós de controle de atmosfera de múltipla fase (PbZrO₃+10% em peso de ZrO₂, ou PZ+Z), para evitar a perda de massa do material, devido à volatilização do PbO. Esta montagem foi utilizada com sucesso no controle de variação de massa na sinterização de amostras de PZT da ref. 26 e de amostras de titanato de chumbo (PT) da ref. 27.

A densidade dos discos, polidos até 1mm, foi obtida pelo método do empuxo. Para a determinação da constante dielétrica, eletrodos de prata foram depositados nas faces da amostra. Mediu-se a capacitância dos discos, em função da temperatura, com uma ponte universal HP 4260-A, em 1kHz. A taxa de aquecimento foi de 0.5°C/min. Através da capacitância e das dimensões dos discos calculou-se a constante dielétrica relativa $K (= \epsilon/\epsilon_0)$ ^[28] para cada valor da temperatura.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Caracterização do PLZT MO e CO

3.1.1 - ATD/ATG

Na figura 2, um pico endotérmico (ATD) em torno de 100°C está associado a uma variação de massa (ATG) que acredita-se ser devido a evaporação álcool, adsorvido durante o processo de secagem. A mais altas temperaturas a curva de DTA mostra apenas um único pico endotérmico, entre 420 e 470°C, associado com a formação de PLZT CO. A perda de massa, simultânea a este pico, corresponde à decomposição de hidróxidos de chumbo e lantânio e oxi-hidróxidos de titânio e zircônio formados durante o processamento químico[18]. Reação endotérmica análoga foi verificada por Thomson Jr.[29]. Esta faixa de temperatura para a formação do pó precipitado de PLZT está dentro e, em alguns casos, um pouco abaixo da observada na literatura[23,24].

As análises termo-diferencial e termo-gravimétrica foram limitadas pela temperatura de operação do equipamento (até ~900°C) e não pode ser realizada para o material preparado por mistura de óxidos, cuja temperatura de reação está na faixa de 900°C. Além disso, a partir dessa temperatura começa a ocorrer também a volatilização de PbO.

3.1.2 - DRX

O espectro de difração de raios-X dos pós PLZT 9/65/35 CO como precipitado, e PLZT 9/65/35 CO e MO calcinados estão representados na figura 3. O padrão de difração de raios-X do PLZT como precipitado é típico de um material amorfo, com pequenos picos identificados como ZrO₂ e TiO₂. A existência desses óxidos é prevista na ref. 18. Eles se originam de componentes não-reagidos do PLZT, preparado por mistura de óxidos, utilizado como matéria-prima. Após calcinação de 850°C/3.5h, o pó PLZT 9/65/35 MO está praticamente reagido. Pela figura 3, observa-se no PLZT MO a coexistência de duas fases perovskitas: uma com estrutura romboédrica (relativa aos picos de maior intensidade), muito pouco distorcida em relação a estrutura cúbica[25], e outra com estrutura tetragonal. Estas fases são associadas a uma composição rica em zircônio (estrutura romboédrica) e outra rica em titânio (estrutura tetragonal). Para o pó PLZT 9/65/35 CO o mesmo padrão de difração é observado, mas para temperatura e tempo de calcinação inferiores (550°C/1h). Este fato demonstra a alta reatividade esperada pelo processamento via rota química. A análise da sequência de reação e da evolução estrutural

de fases, em função da temperatura de calcinação, de composições de PLZT X/65/35 ($8 \leq X \leq 10$) será realizada em detalhes no capítulo II, para os dois métodos de preparação.

3.1.3 - Forma, Tamanho e Distribuição de Partículas*

A figura 4 representa as curvas de distribuição granulométrica (em massa) dos pós de PLZT 9/65/35 MO e CO, calcinados a 850°C/3.5h e 550°C/1h, respectivamente. Ambas distribuições estendem-se em uma faixa larga de diâmetros de partículas, indicando uma grande dispersão de tamanhos, provavelmente devida a presença de agregados e/ou aglomerados. O pó PLZT CO é grosseiro, com diâmetro médio de partícula em massa (diâmetro de partícula em 50% de massa acumulada)** , D_{p50} [30], na ordem de 5µm. O pó PLZT MO é mais fino ($D_{p50} \approx 2.5\mu\text{m}$) que o material precipitado, mesmo tendo sido calcinado em temperatura mais alta e tempo mais longo.

Nas figuras 5 e 6 encontram-se as micrografias dos pós PLZT MO e CO calcinados, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Os pós diferem grandemente quanto à forma e tamanho das partículas. O material preparado por mistura de óxidos apresenta partículas com aparência de "flocos" (fig. 5a, aumento de 500x). A partir da figura 5b (aumento de 5000x) podemos verificar que esses "flocos" são constituídos de aglomerados irregulares de partículas primárias, cujo tamanho está na ordem de submicron. Os aglomerados têm tamanho médio*** em torno de 0.8µm. Resultado semelhante foi encontrado por Kleer e Schmitt[22] na análise de tamanho de partícula de pós de PLZT 8/65/35 (preparado por mistura de óxidos), utilizando também a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Quanto ao material preparado quimicamente, pode-se observar a existência de "blocos" aparentemente densos (fig. 6a, aumento de 500x), com tamanhos que variam entre 0.7 e 10µm. Contudo, para um aumento maior (fig. 6b, aumento de 5000x), a microestrutura deste pó apresenta a formação de agregados porosos de partículas primárias também na faixa de submicron. Tais agregados apresentam inúmeras fissuras ao longo de seus volumes. Esta morfologia é comumente encontrada na literatura[31,32], principalmente para pós precipitados de PLZT que foram lavados ou moídos com álcool.

* O material PLZT CO 9/65/35 analisado nessa seção foi preparado nas condições de lavagem e secagem escolhidas para a síntese, discutidas na seção 3.2, a seguir.

** Embora D_{p50} não seja equivalente ao tamanho médio real de partícula de um pó[30], ele serve (e é adotado neste capítulo) como parâmetro de comparação entre o estado de agregação/aglomeração de pós com distribuições de tamanhos de partículas similares, como no caso da figura 4.

*** A análise do tamanho médio de partícula com forma irregular foi feita sobre valores do comprimento da partícula ao longo do eixo horizontal da micrografia.

3.2 - Otimização dos Processos de Lavagem e Secagem do PLZT CO

Nas figuras 7a a 7f são observadas as micrografias dos pós de PLZT precipitado, obtidas para cada método de lavagem e secagem. Observa-se uma diferença significativa na forma, no tamanho e na distribuição de partículas, entre os precipitados. Isto ocorre, principalmente, quando se compara os pós F's e S's para cada método de secagem. O material S1 (não-floculado, seco em estufa, a 70°C) apresenta o maior estado de aglomeração. Em ambos os casos, F e S, a secagem à temperatura ambiente, a vácuo (F2 e S2), resulta em pós com menor tamanho de partículas. Contudo, no caso dos PLZT S's, não há como distinguir, qualitativamente, os pós S2 e S3, com base na forma e distribuição de tamanho de partículas. O material floculado, seco com vapor de água em estufa (F3), apresenta uma aparência pastosa, cuja causa pode ser devida a uma alta adsorção de água durante a secagem.

Os espectros de difração de raios-X dos pós F's e S's calcinados a 550°C, por 1h, são similares ao do PLZT 9/65/35 CO calcinado da figura 3. Observa-se a existência de duas fases, reconhecidas como perovskitas com simetria romboédrica (no caso, picos com intensidade predominante) e tetragonal. Na tabela II encontram-se os valores de intensidade dos picos (101) romboédrico, e (111) romboédrico e tetragonal de todos os pós estudados. O pó PLZT F2 apresenta os maiores valores para a intensidade dos picos, enquanto que S1, os menores. A intensidade dos picos, e consequentemente a reatividade do material, cai com o aumento do estado de aglomeração do precipitado. Isto pode ser concluído comparando-se os resultados da tabela II com os observados na figura 7.

A figura 8 apresenta os valores do diâmetro de partículas dos pós de PLZT, a 50% da massa acumulada (D_{p50}), em função do método de lavagem e secagem do precipitado, e do tempo de moagem do pó calcinado. O pó PLZT F2 é o que apresenta menor D_{p50} , após 1h de moagem, mostrando menor estado de agregação entre os pós calcinados. Contudo, após a moagem de 15h, praticamente, todos os pós atingem diâmetro médio na faixa de submicron. O menor deles ($D_{p50}=0.44\mu\text{m}$) é observado no PLZT S1. A alta queda do diâmetro médio, entre 1 e 15 h de moagem, dos pós preparados sem floculação, demonstra uma menor resistência dos agregados desses materiais. As micrografias da figura 9 representam os pós de PLZT S1 e F2, calcinados e moídos por 1 e 15h. O pó F2, com 1h de moagem, possui alta homogeneidade na forma e no tamanho de partículas, quando comparado ao pó S1/1h. Mesmo com o menor D_{p50} (fig. 8), ainda se observa a presença de agregados no pó S1, moído por 15h. Devida a maior facilidade de lavagem e secagem da torta precipitada e aos resultados de reatividade, tamanho de partícula e estado de aglomeração comentados acima, o processo que utiliza a floculação do precipitado e a secagem à temperatura ambiente, a vácuo (pó PLZT F2), foi escolhido como padrão para a preparação dos pós pelo método químico.

3.3 - Método Alternativo de Análise de Estequiometria dos Pós

Para a região de concentração de La $8 < X < 10$ de lantânio, o PLZT X/65/35 apresenta alta constante dielétrica relativa ($3000 < K < 5000$), à temperatura ambiente, e uma variação no comportamento da transição de fase para-ferroelétrica[15]. A composição 8/65/35 apresenta transição de fase estreita comparada as transições difusas das composições 9 e 10/65/35 (ver fig. 8, cap. I). A primeira apresenta, predominantemente, efeito eletro-ótico linear e as duas últimas efeito eletro-ótico quadrático[15]. Existem muitas controvérsias quanto aos valores calculados para as densidades do PLZT. As fórmulas de equilíbrio propostas dependem da perda de massa (associada a volatilização de PbO) do material durante a preparação e, conseqüentemente, do controle de atmosfera. Os parâmetros de rede usados neste cálculo diferem de autor para autor, como salientado na referência 33. Isto acontece, principalmente, nas composições de PLZT com $8 < X < 10$. Neste intervalo a estrutura perovskita, observada nos padrões de difração de raios-X, e indistinta da cúbica, e é denominada como pseudo-cúbica[25]. Seu aparecimento como única fase e seu parâmetro de rede dependem fortemente do método e da temperatura de síntese. Em resumo, caso o interesse seja a obtenção de uma concentração de La com características específicas, somente os dados referentes ao padrão de difração de raios-X, para uma fase pseudo-cúbica do PLZT, não são suficientes para a verificação da estequiometria final do PLZT X/65/35. A medida da constante dielétrica relativa K em função da temperatura apresenta-se, para estas composições, como uma forma indireta de avaliação qualitativa de desvios de estequiometria da composição final, quando comparada aos dados da literatura.

A figura 10 mostra os padrões de difração de raios-X de amostras sinterizadas ($1200^{\circ}\text{C}/6\text{h}$) de PLZT 9/65/35 MO e PLZT CO, preparadas a partir dos pós calcinados na seção 3.1. A única fase observada é a de uma estrutura perovskita com simetria indistinta da cúbica, como a observada na referência 25. Na figura 11 encontram-se os valores dos parâmetros de rede do PLZT MO e PLZT CO, obtidos a partir dos dados de DRX, juntamente com os dados da literatura para várias concentrações de lantânio, em PLZT preparado por diferentes métodos . Nesta figura pode-se perceber a diversidade de valores obtidos entre os diferentes trabalhos. O parâmetro de rede do PLZT MO é maior do que o do PLZT CO, mas ambos encontram-se próximos de valores já observados na literatura.

As densidades teóricas, ou melhor, as densidades calculadas a partir do peso molecular da composição e de seus parâmetros de rede (ou do volume da cela unitária), de amostras de PLZT podem ser obtidas entre dois extremos: superior, se considerado que o material, após o processo de queima, mantém sua composição igual à da fórmula (1) (ver seção 2.2.1), ou seja, da nominal; e inferior, se assumido que, após a densificação, todos os íons de La ocupam sítios do chumbo e que as vacâncias criadas para a obtenção de

eletroneutralidade na estrutura são formadas somente neste sítio (de Pb). Neste último caso, uma diferença de peso molecular deve existir entre a composição nominal da fórmula (1) e a do material sinterizado:

[Fórmula (1)] - 3x/4% em mol de PbO →

Isto significa que uma perda de massa, correspondendo a 3x/4% em mol de PbO, deva ocorrer durante a queima do material. A figura 12 mostra as densidades teóricas do PLZT X/65/35 e das composições 9/65/35 deste trabalho, calculadas com as fórmulas (1) e (3), usando os parâmetros de rede da figura 11. Okazaki^[33] observou que as densidades experimentais de cerâmicas de PLZT 8/65/35, livre de poros, encontram-se entre os valores dos dois conjuntos de retas. Isto mostra que a fórmula de equilíbrio desses materiais não é nem a fórmula (1) e nem a fórmula (3). Como a perda de massa é um parâmetro que dependerá, em muito, das condições de sinterização, estes resultados não serviriam como parâmetro de comparação entre as composições preparadas.

As amostras preparadas com os pós PLZT MO e PLZT CO apresentam porosidade residual. Por este motivo (da presença de poros) a constante dielétrica a temperatura ambiente encontra-se abaixo dos valores obtidos na literatura ($K=4650$ para o PLZT 9/65/35 da ref. 15), como pode ser visto na figura 13. Nesta figura encontram-se os valores de K em função da densidade aparente das amostras preparadas com os pós PLZT MO e PLZT CO. Pode-se considerar uma relação linear entre a constante dielétrica e a densidade. Este resultado está em acordo com a relação linear entre a permissividade elétrica e a porosidade, deduzida e observada por Okazaki^[33], baseado no modelo de meios dielétricos contínuos com poros, no qual o campo elétrico de despolarização é praticamente proporcional à fração volumétrica de poros. As retas, que interpolam nossos resultados, foram extrapoladas até a densidade teórica para cerâmicas de PLZT 9/65/35 calculada pela fórmula (1) (fig. 12), ou seja, 7.9 g/cm^3 . Os valores da constante dielétrica relativa, que interceptam esta densidade teórica, são $K = 4411$ e 4542 para o PLZT-MO e CO, respectivamente. Na figura 14, estes valores, que têm o efeito de porosidade descontado, estão comparados aos valores obtidos por Haertling e Land^[15] em cerâmicas de PLZT X/65/35. Para uma total coincidência de resultados, nossas composições, principalmente a MO, deveriam ser deslocadas para concentrações de La um pouco inferiores a $x = 0.09$. Tal fato sugere que parte do La pode não ter sido incorporado à rede, resultando, por esta razão, em uma composição final com menos lantânio do que a nominal. Contudo, a fase de óxido de lantânio segregada (talvez entre 0.1 e 0.3 % em mol) estaria em uma proporção muito inferior a que poderia ser detectada por difração de raios-X. A figura 15 representa as curvas obtidas para a dependência da constante dielétrica com a temperatura. Com exceção dos valores absolutos, menores devido a

porosidade em nossas amostras, as curvas apresentam comportamento muito próximo ao observado no PLZT 9/65/35 da ref. 15, ou seja, transição de fase difusa, característica dessa composição. Na amostra, preparada a partir do PLZT-MO, o máximo de K (temperatura em que ocorre a transição de fase para-ferroelétrica) desvia-se para uma temperatura um pouco superior a observada nas outras duas curvas. Como no caso da constante dielétrica a temperatura ambiente, isto pode ser explicado pela presença uma fase com concentração menor, mas muito próxima, a 9% em mol de lantânio, lembrando que a temperatura do máximo de K aumenta com a redução de La na rede (fig.8 do cap. I). Se este desvio ocorreu devido a não incorporação completa do lantânio, a preparação química possibilitou a obtenção da estequiometria mais próxima da nominal. Mas de uma forma geral, os resultados obtidos mostram que as amostras preparadas apresentam a estequiometria $X \approx 9$ e $Zr/Ti \approx 65/35$.

4 - CONCLUSÕES

A partir dos resultados para a síntese e caracterização de pós de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio, ou PLZT, com 9% em mol de La e razão $Zr/Ti=65/35$, obtidos através dos processos de mistura de óxidos (PLZT MO) e de um método alternativo de precipitação química (PLZT CO), com o objetivo da obtenção de pós com características adequadas à sua utilização em cerâmicas eletro-ópticas (tais como alta homogeneidade química, baixo grau de aglomeração/agregação, baixa resistência de agregados, etc.), chegou-se às conclusões a seguir:

- pode-se obter material completamente reagido em temperaturas de calcinação de 550 e 850°C, para os pós PLZT CO e PLZT MO, respectivamente. Tal resultado indica a alta reatividade química alcançada pelo método de precipitação;
- testes de otimização dos processos de lavagem do material amorfo (preparado quimicamente) demonstraram que a adição de substância floculante no material precipitado, antes da etapa de lavagem, além de facilitar e agilizar o processo de lavagem da torta, resultaram em material mais reativo;
- o pó PLZT CO calcinado apresentou distribuição granulométrica grosseira, com tamanho médio de partícula maior do que o da distribuição granulométrica do pó PLZT MO calcinado, principalmente devido ao alto grau de agregação de partículas, desde à fase amorfa, do primeiro. Na otimização do processo de secagem da torta precipitada, atingiu-se um estado de agregação/aglomeração menor dos precipitados secos, realizando a secagem à temperatura ambiente, a vácuo. Neste processo de secagem, para o material precipitado floculado, pôde-se chegar em pós calcinados com tamanho médio de partículas

na faixa de submicron, a partir de tempos de moagem >6h, devido à baixa resistência dos agregados;

--- mais de uma fase perovskita, associadas a estruturas com simetria tetragonal e romboédrica, puderam ser observadas nos espectros de difração de raios-X dos materiais calcinados (PLZT MO e CO). Contudo, apenas uma única fase perovskita, com simetria indistinta da cúbica (ou pseudo-cúbica), característica da composição PLZT 9/65/35, foi observada nos espectros de raios-X das amostras sinterizadas, a 1200°C, preparadas a partir dos pós PLZT MO e CO;

--- os dados de difração de raios-X e as densidades teóricas, calculadas a partir dos parâmetros de rede, são necessários mas não suficientes para a identificação da estequiometria final de cerâmicas de $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, com $8 \leq X \leq 10$ e $\text{Zr}/\text{Ti}=35$. Neste intervalo de concentração de La, a comparação de medidas de constante dielétrica em função da temperatura representa uma forma de avaliação da estequiometria; e

--- a síntese de pós de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio, resultou em composições com concentrações finais relativamente iguais a do PLZT 9/65/35 apresentado na literatura. O material preparado quimicamente, contudo, mostrou-se mais próximo das características do PLZT 9/65/35 do que o preparado pelo método convencional de mistura de óxidos. Somado a isto, este novo método por rota química, apresenta a vantagem de usar o PLZT MO como precursor, podendo tornar os custos de sua produção inferiores aos de outros métodos químicos correntes na preparação de cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT.

REFERÊNCIAS

- [1] Haertling, G.H. e Land, C.E. - *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **16**(6), 515 (1969).
- [2] Haertling, G.H. e Land, C.E. - *Ferroelectrics*, **3**, 269 (1972).
- [3] Murata, M. et al. - *Mat. Res. Bull.*, **11**, 323 (1976).
- [4] Song, B.M. et al. - *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 439 (1985).
- [5] Budd, K.D., Dey, S.K. e Payne, D.A. - *Proc. Brit. Cer. Soc.*, **36**, 107 (1985).
- [6] Tsuzuki, K. - *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 126 (1985).
- [7] West, R.W. e Xu, J. - *Ferroelectrics*, **93**, 21 (1989).
- [8] Swartz, S.L. et al. - *Ferroelectrics*, **108**, 71 (1990).
- [9] Wang, F.F.Y., ed. - *"Treatise on Material Science and Technology"*, volume 9, Academic Press, NY (1976).
- [10] Mackenzie, R.C. - *"Differential Thermal Analysis"*, Academic Press, 2a. ed., London (1970).
- [11] Cullity, B.D. - *"Elements of X-Ray Diffraction"*, Addison and Wesley Publishing, Inc., NY (1959).
- [12] Pinheiro, J.M.V. e Mascarenhas, Y.P. - Anais da 37a. Reunião Anual da SBPC, Belo Horizonte, MG (1985).
- [13] Onoda Jr., G.Y. e Hench, L.L., ed. - *"Ceramic Processing Before Firing"*, John Wiley and Sons, NY (1978).
- [14] Padilha, A.F. e Ambrózio Fo.,F. - *"Técnicas de Análise Microestrutural"*, Hemus Editora Ltda, SP (1986).
- [15] Haertling, G.H. e Land, C.E. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1 (1971).
- [16] Hardtl, K.H. e Rau, H. - *Sol. Stat. Com.*, **7**, 41 (1969).
- [17] Holman, R.L. e Fulrath, R.M. - *J. Appl. Phys.*, **44**(12), 5227 (1973).
- [18] Menegazzo, B.A. e Eiras, J.A. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), 2734 (1993).
- [19] Menegazzo, B.A. - Relatório de Iniciação Científica, Janeiro (1988).
- [20] Menegazzo, B.A. - Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais/UFSCar, São Carlos (1994).
- [21] Brown, L.M. e Mazdiyasni, K.S. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(11), 541 (1972).
- [22] Kleer, G. e Schmitt, H. - *Mat. Res. Bull.*, **16**, 1541 (1981).
- [23] Yoshikawa, Y. e Tzusuki, K. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 31 (1990).
- [24] Awano, M. e Takagi, H. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 31 (1990).
- [25] Keve, E.T. - *Ferroelectrics*, **10**, 169 (1976).
- [26] Menegazzo, B.A. - Relatório de Iniciação Científica, Julho (1988).
- [27] Garcia, D. - Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, São Carlos (1989).
- [28] Purcell, E.M. - *"Curso de Física de Berkeley"*, vol.2, Edgard Blucher, SP (1973).

- [29] Thomson Jr., J. - *Ceram. Bull.*, **53**, 421 (1974).
- [30] Lynoya, K., Masuda, H. e Watanabe, K. - "*Powder and Bulk Solids Handling Processes*", Marcel Dekker, Inc. (1988).
- [31] Ochi, Y. e Maekawa, M. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5), 1290 (1992).
- [32] Yadav, K.L. e Choudhary, R.N.P. - *J. Mat. Sci.*, **28**, 769 (1993).
- [33] Okazaki, K. - *Ferroelectrics*, **41**, 211 (1986).

TABELAS

Tabela I - Especificações dos óxidos utilizados para a obtenção de pós de PLZT, segundo o fabricante.

Óxido	Fabricante	Tipo/Estrutura	Pureza(%)
PbO	Aldrich	litargírio*/tetragonal	99.9+
La ₂ O ₃	Riedel-de-Rein	hexagonal	99.0
ZrO ₂	TAM	monoclínico	99.5
TiO ₂	TAM	rutilo/tetragonal	99.7

* O fabricante fornece este material como litargírio, porém ele representa uma mistura de PbO litargírio e PbO massicot.

Tabela II - Intensidade dos picos de difração (101) romboédrico, e (111) romboédrico e tetragonal, obtidos a partir dos espectros de difração dos pós de PLZT 9/65/35 CO, calcinados a 550°C/1h.

Amostra	(Intensidade em cps)								
	R(101)			T(111)			R(111)		
PLZT S*	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
	5700	6320	6400	588	573	638	385	383	413
PLZT F*	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
	6571	8372	5939	696	802	594	398	529	454

* A série PLZT S refere-se aos pós preparados a partir da torta precipitada que não foi floculada antes do processo de lavagem; e a série PLZT F, aos pós cujas tortas precipitadas foram lavadas após floculação com poliacrilamida. A classificação 1, 2 e 3, refere-se ao método de secagem da torta utilizado, secagem em estufa (70°C), secagem à temperatura ambiente e com vácuo, e secagem em estufa (70°C) com vapor de água, respectivamente.

FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do método químico de preparação de cerâmicas PLZT.

Figura 2 - Análise térmica-diferencial/termogravimétrica do material PLZT 9/65/35 CO.

Figura 3 - Espectros de difração de raios-X, à temperatura ambiente, dos pós de PLZT 9/65/35 CO amorfo, e PLZT 9/65/35 MO e CO calcinados a 850°C/3.5h e 550°C/1h, respectivamente. Onde T e R indicam a fase perovskita com simetria tetragonal e romboédrica, respectivamente.

Figura 4 - Distribuições granulométricas dos pós PLZT 9/65/35 MO e CO calcinados a 850°C/3.5h e 550°C/1h, respectivamente, sem moer.

(a)

(b)

Figura 5 - Micrografias do pó de PLZT 9/65/35 MO calcinado a 850°C/3.5h, sem moer (a) aumento de 500x (escala: 10 μm /1.5cm) e (b) aumento de 5000x.

(a)

(b)

Figura 6 - Micrografias do pó de PLZT 9/65/35 CO calcinado a 550°C/1h, sem moer (a) aumento de 500x (escala: 10 μm /1.5cm) e (b) aumento de 5000x (escala: 1 μm /1.5cm).

(a)

PLZT S1

10 μm

(b)

PLZT F1

10 μm

Figura 7 - Micrografias dos pós de PLZT 9/65/35 CO como precipitados, em função do método de lavagem e secagem, para os pós secos em estufa (70°C):

- (a) sem floccular; e
- (b) flocculado, antes da lavagem em álcool. Aumento de 500x (escala: 10μm/1.5cm).

PLZT S2

10 μm

(c)

PLZT F2

10 μm

(d)

Figura 7 - Micrografias dos pós de PLZT 9/65/35 CO como precipitados, em função do método de lavagem e secagem (conforme fig. 7 inicial), para os pós secos à temperatura ambiente, a vácuo:

- (c) sem floccular; e
- (d) flocculado, antes da lavagem em álcool. Aumento de 500x (escala: 10 μm /1.5cm).

PLZT S3

10 μm

(e)

PLZT F3

10 μm

(f)

Figura 7 - Micrografias dos pós de PLZT 9/65/35 CO como precipitados, em função do método de lavagem e secagem (conforme fig. 7 inicial), para os pós secos em estufa (70°C), com vapor de água:

- (e) sem flocular; e
- (f) floculado, antes da lavagem em álcool. Aumento de 500x (escala: 10μm/1.5cm).

Figura 8 - Dp₅₀ (diâmetro médio de partícula em 50% da massa acumulada), para os pós calcinados de PLZT 9/65/35 CO, em função do método de lavagem e secagem e do tempo de moagem. A série PLZT S refere-se aos pós preparados a partir da torta precipitada que não foi floculada antes do processo de lavagem; e a série PLZT F, aos pós cujas tortas precipitadas foram lavadas após floculação com poliacrilamida. A classificação 1, 2 e 3, refere-se ao método de secagem da torta utilizado, secagem em estufa (70°C), secagem à temperatura ambiente e com vácuo, e secagem em estufa (70°C) com vapor de água, respectivamente.

(a)

10 μm

(b)

10 μm

Figura 9 - Micrografias do pó calcinado a 550°C/1h, PLZT 9/65/35 CO S1 (sem floculação, antes da lavagem e seco em estufa a 70°C) moído por (a) 1 e (b) 15h. Aumento de 500x (escala: 10 μm /1.5cm).

Figura 9 - Micrografias do pó calcinado a 550°C/1h como na figura 9 inicial, porém para o PLZT 9/65/35 CO F2 (floculado, antes da lavagem e seco à temperatura ambiente, a vácuo) moído por (c) 1 e (d) 15h. Aumento de 500x (escala: 10μm/1.5cm).

Figura 10 - Espectros de difração de raios-X das amostras sinterizadas a 1200°C/6h a partir dos pós de PLZT 9/65/35 MO e CO.

Figura 11 - Parâmetros de rede do PLZT X/65/35 em função da concentração molar x de La, para diferentes autores, e do PLZT 9/65/35, preparado por mistura de óxidos (MO) e por precipitação (CO). Os dados da literatura foram obtidos na ref. 33.

Figura 12 - Densidades calculadas do PLZT X/65/35 em função da concentração molar x de La, calculadas a partir das fórmulas (1) e (3) e dos parâmetros de rede da fig. 11.

Figura 13 - Constante dielétrica relativa $K(=\epsilon/\epsilon_0)$ em função da densidade das amostras sinterizadas de PLZT 9/65/35 MO e CO, à temperatura ambiente, em 1kHz..

Figura 14 - Constante dielétrica relativa $K(=\epsilon/\epsilon_0)$, à temperatura ambiente, em função da concentração molar x de La, para amostras de PLZT X/65/35 medida pela ref. 15 e de PLZT 9/65/35 MO e CO (extrapolada para a densidade teórica, fig. 13).

Figura 15 - Constante dielétrica relativa $K(=\epsilon/\epsilon_0)$ em função da temperatura, em 1kHz, para amostras de PLZT 9/65/35 MO e CO e PLZT 9/65/35 da ref.15.

CAPÍTULO III - EVOLUÇÃO ESTRUTURAL E DE FASES DO PLZT

1 - INTRODUÇÃO

Cerâmicas de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio possuem características singulares entre os materiais ferroelétricos, tais como alta transparência e fortes efeitos eletricamente induzidos (birrefringência, deformações e espalhamento de luz)[1,2]. Haertling[3] mostrou que a diversidade das propriedades ferroelétricas e óticas do PLZT acompanha a existência de uma variedade de fases estruturais no diagrama de fases do PLZT. O conhecimento das mudanças estruturais na sequência de reação em cada processamento, portanto, pode culminar no entendimento das propriedades finais desses materiais.

A região X/65/35 apresenta excelentes características eletro-ólicas, principalmente com $6 < X < 12$ [2]. Contudo, a estrutura cristalina (tetragonal, romboédrica ou ortorrômbica) atribuída à essas composições é apenas levemente distorcida da cúbica[4]. Também há muitas divergências quanto aos valores obtidos para os parâmetros de rede das composições nessa região de concentração de lantânio[4,5](ver figura 11 do cap. II). Neste capítulo, a evolução estrutural de pós de PLZT X/65/35, com X= 8, 9 e 10, é analisada em função da temperatura de calcinação. As composições foram preparadas pelos métodos convencional de mistura de óxidos e alternativo de precipitação química, discutidos no capítulo II.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Métodos Analíticos e Instrumentais

2.1.1- Difração de Raios-X

Os espectros de difração de raios-X foram obtidos através de um difratômetro Rigaku (IFQSC-USP, São Carlos), radiação $\text{CuK}\alpha$, à temperatura ambiente.

Os parâmetros de rede foram calculados a partir das posições dos picos do espectro de difração, usando um programa de refinamento por mínimos quadrados[6].

2.1.2 - Espectroscopia Raman

Os espectros de espalhamento Raman (RS) foram obtidos usando-se um duplo monocromador Jobin-Yvon modelo U1000 (Grupo de Semicondutores - Depto. de Física/UFSCar), com sistema de detecção com contagem de fótons. Como fonte excitadora, foi usada a raia 5145Å de um laser de Ar, a uma potência da ordem de 50mW. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

2.2 Preparação das amostras

Óxidos de alta pureza (ver tabela I do cap. II) foram pesados segundo a fórmula nominal descrita na seção 2.2.1, do cap. II, $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{1-x/4}\text{O}_3$, com concentrações molares de La dadas por $x=0.08, 0.09$ e 0.10 .

A mistura no moinho de bolas ocorreu em frascos de polietileno, contendo cilindros de zircônia com água destilada, por 1/2h. Após a secagem em estufa a 70°C, cada pó foi separado em duas partes. Uma das partes (de cada composição) foi utilizada para o estudo de calcinação a diferentes temperaturas (entre 850 e 1300°C, por 3.5h). Para facilitar o controle da massa, as amostras foram preparadas em forma de pastilhas, prensadas uniaxialmente com 20mm de diâmetro e 3mm de espessura. Para controle da perda de massa, devida à saída de óxido de chumbo, a calcinação ocorreu em um conjunto de cadinhos de alumina, vedados com pó de $\text{PbZrO}_2 + 10\%$ peso de ZrO_2 [7]. Os pós foram denominados PLZT MO 8, 9 e 10/65/35.

As outras partes de PLZT MO não-reagido, com diferentes concentrações de lantânio, foram calcinadas a 850°C, por 3.5h, e foram utilizadas como precursores do PLZT CO (procedimento descrito na seção 2.2.2 do cap. II). O material amorfo depois de lavado e seco dentro das condições otimizadas* (seção 3.2 do cap. II), foi calcinado sob as mesmas condições dos pós PLZT MO, porém a temperaturas diferentes (entre 500 e 1200°C, também por 3.5h).

* Ou seja, após floculada, a torta foi lavada em álcool, filtrada e seca à temperatura ambiente, a vácuo.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Análise de Fases

Os padrões de difração de raios-X (DRX), à temperatura ambiente, das composições PLZT 8 e 10/65/35 preparadas por mistura de óxidos (MO) e por precipitação química (CO) estão representados na figura 1. O espectro de difração de raios-X para as amostras PLZT MO (figs. 1a e 1b), calcinadas a 850°C, indicam pelo menos a presença de duas fases perovskitas (estrutura ABO_3)^[8]. No sistema $Pb(Zr,Ti)O_3$, estas fases são atribuídas a uma fase rica em zircônio e outra rica em titânio, com simetrias romboédrica e tetragonal, respectivamente, para composições próximas ao contorno de fase morfotrópica^[9-11]. No nosso caso a coexistência de ambas fases para o PLZT pode ser devida também à proximidade dessas composições com o contorno de fase morfotrópico (ferroelétrica romboédrica - ferroelétrica tetragonal)^[3]. Para a composição MO 8/65/35 (fig. 1a), reconhecidamente dentro da região de fase romboédrica do PLZT ^[3,4], a fase tetragonal perde intensidade e desaparece com o aumento da temperatura de calcinação. Entretanto, para a composição PLZT 10/65/35 MO (fig. 1b), verifica-se o aparecimento de uma terceira fase perovskita a temperaturas de calcinação acima de 850°C. À temperaturas de 1000°C, pode-se perceber uma redução de intensidade nos picos das duas fases perovskitas iniciais comparadas àquela a 850°C. A terceira fase, atribuída a uma fase perovskita com simetria indistinta da cúbica, denominada pseudo-cúbica^[4,12], é a única observada a 1200°C. A composição PLZT 9/65/35 MO apresenta comportamento similar ao da PLZT 10/65/35 MO. As figuras 1c e 1d mostram a mesma sequência de reação para as composições PLZT CO, contudo ocorrendo à temperaturas inferiores. Como esperado, este fato demonstra um maior grau de homogeneidade química e uma maior reatividade para o método químico quando comparado ao processamento por mistura de óxidos. Para todas as temperaturas de calcinação analisadas, isto é, não só para aquelas apresentadas na figura 1d, não foi possível distinguir se a terceira fase (denominada pseudo-cúbica e indicada com o símbolo □ na figura 1a) é formada para a composição PLZT 10/65/35 CO (ocorrendo o mesmo para a composição PLZT CO 9/65/35). Aparentemente, a evolução estrutural das composições CO é a mesma para as concentrações 8, 9 e 10% em mol de lantânio: a fase com simetria tetragonal desaparece com o aumento da temperatura de calcinação, mantendo-se apenas a fase com o padrão de raios-X característico da fase pseudo-cúbica, típico dessas composições^[13] (como observado para a composição PLZT 8/65/35 MO).

Na figura 1, observa-se que a fase tetragonal apresenta picos (relativos) mais intensos para a maior concentração de La. Este resultado é mais evidente entre as composições PLZT MO. Para uma razão qualquer de concentrações entre as fases

romboédrica/tetragonal, a intensidade dos picos de cada fase não indica necessariamente esta proporção. Os fatores de multiplicidade das famílias de planos $\{hkl\}$ da fase tetragonal é menor do que os da fase romboédrica[14].

O espectro de espalhamento Raman (RS) pode ser utilizado para se entender melhor a evolução das fases observadas por DRX. O espectro de espalhamento Raman de policristais de titanato de chumbo, com estrutura tetragonal, apresenta picos em frequências bem definidas, similar ao RS observado em monocristais equivalentes[15-17]. A figura 2 reproduz os espectros de espalhamento Raman de cerâmicas de titanato de chumbo dopado com lantânio (PLT) apresentado na ref. 18. A figura 3 representa os espectros Raman, à temperatura ambiente, das composições PLZT MO 8 e 10/65/35 (figs. 3a e 3b, respectivamente) e PLZT CO 8 e 10/65/35 (figs. 3c e 3d, respectivamente). Os espectros para baixas temperaturas de calcinação são típicos daqueles observados nas composições PLT (fig. 2) ou em soluções sólidas de titanato zirconato de chumbo com simetria tetragonal[15]. As linhas são mais intensas para as maiores concentrações de lantânio. Como no espectro de raios-X (figura 1), tal fato é mais evidente para as composições preparadas por mistura de óxidos, indicando uma proporção maior da fase tetragonal nesses materiais. Sabe-se que flutuações composicionais em perovskitas ferroelétricas podem ocorrer quando mais de um tipo de íon incorpora o mesmo sítio da rede[19]. Em cerâmicas de PZT, flutuações composicionais podem ocorrer devidas à ocupação dos sítios B (Zr,Ti)[10]. Então, no caso do PLZT, a sequência de reação pode ser explicada pela homogeneização das composições devida às ocupações em ambos os sítios catiônicos: sítios A (Pb,La) e sítios B (Zr,Ti). Nas temperaturas de calcinação mais altas (1200 e 950°C para o PLZT MO e CO, respectivamente), a figura 3 mostra que os espectros RS consistem em apenas 3 máximos difusos, referidos como I, II e III (indicados na figura) pelos autores da ref. 17. Este comportamento do espectro de espalhamento Raman das composições de PLZT pode ser associado a um espectro RS de segunda ordem, ou induzido por processos ($k \neq 0$) devido a uma desordem posicional dinâmica, causada pelo deslocamento dos cátions em relação às suas posições na estrutura perovskita[17]. PZT com estrutura romboédrica apresenta espectro Raman similar, para razões Zr/Ti altas o suficiente[20]. Em temperaturas de calcinação intermediárias, as linhas são mais largas para as mais altas concentrações de La, ao contrário do que foi observado para as menores temperaturas. Para as composições PLZT MO, pode-se acreditar que a presença de uma segunda fase com estrutura pouco distorcida da cúbica (aquela denominada pseudo-cúbica) acentua o alargamento dos máximos. Contudo, para o PLZT CO o aparecimento desta terceira fase não é tão evidente nos espectros de difração de raios-X (figura 1).

3.2 - Evolução Estrutural com a Temperatura de Calcinação

A figura 4 representa a evolução dos parâmetros de rede, como função da temperatura de calcinação, para as diferentes fases observadas nos padrões de difração de raios-X das composições MO e CO. O desvio padrão (de até 0.2%) dos parâmetros calculados está dentro dos próprios limites dos símbolos utilizados na figura*. Acima de certas temperaturas, em torno de 1250°C para as composições PLZT MO e 1100°C para as composições PLZT CO, devido à grande dificuldade de se controlar a perda de massa ocorreu a saída de óxido de chumbo. Isso foi verificado pela presença de picos de ZrO_2 nos espectros de difração de raios-X do PLZT MO, e picos da fase pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, nos espectros do PLZT CO, calcinados naquelas temperaturas. Tais fases são comumente precipitadas em composições de PLZT deficientes de PbO [2]. Por esta razão, os parâmetros de rede dessas composições não foram incluídos nas curvas da figura 4. A fase denominada romboédrica na figura, possui baixa distorção em relação à estrutura cúbica ideal ($\delta=90^\circ-\alpha_R\approx 0$) para as composições preparadas por ambos os métodos. Na verdade, as denominações romboédrica e pseudo-cúbica foram utilizadas apenas para efeitos práticos, pois não se distingue (em termos de distorções da rede) a fase denominada romboédrica da denominada pseudo-cúbica. Nos cálculos realizados, usando um método de refinamento dos parâmetros por mínimos quadrados[6], não foi possível observar variação sistemática do ângulo α_R , que manteve-se muito próximo de $\pm 90^\circ$, para as duas fases, em todo o intervalo de temperatura de calcinação analisado.

Os parâmetros de rede (a_R , a_T e c_T) variam na direção de um volume de cela unitária menor, para o PLZT MO (fig. 4a, 4c e 4e). Como no caso de cerâmicas de $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$, tal comportamento pode ocorrer devido ao aumento de distorções (vacâncias nos sítios A e/ou B) criadas pela incorporação de La^{+3} nos sítios Pb^{+2} , e pela acomodação de cátions na estrutura perovskita[21,22]. Em temperaturas de calcinação na ordem de 1050°C, já se observa praticamente apenas a fase perovskita final, para todas as composições. Os parâmetros de rede dessa fase, nas temperaturas de calcinação mais altas, atingiram valores ($a\approx 4.08\text{\AA}$) próximos aos obtidos por Keve[13] e Okazaki[5] (ver figura 11 do cap. II).

As composições PLZT CO (figs. 4b, 4d e 4f) apresentam uma única fase perovskita a partir de temperaturas de calcinação de 800°C. Tais composições mostram um comportamento anômalo para o parâmetro de rede da fase denominada romboédrica: há um mínimo entre 750 e 950°C (mais acentuado para a concentração com 8% em mol de La). Resultados similares foram encontrados para o PZT preparado por rota química[23]. Contudo, este fato não pode ser explicado até o momento. Na região de mínimo, os

* Para as mais altas temperaturas de calcinação, nas quais as intensidades dos picos da fase tetragonal foram muito baixas, o desvio padrão dos parâmetros a e c da fase tetragonal foi maior, mas não ultrapassou 1%.

parâmetros de rede a_R atingem valores próximos aos encontrados para o PLZT MO a altas temperaturas. A razão entre os parâmetros de rede da fase tetragonal (c_T/a_T), para cada temperatura de calcinação do material sintetizado quimicamente, é menor do que o observado no material preparado por mistura de óxidos, sugerindo maior incorporação de lantânio nas composições CO. O PLZT CO, portanto, apresenta a coexistência de duas fases perovskitas (com simetria tetragonal e simetria romboédrica) na sua sequência de reação, porém ambas são muito pouco distorcidas da estrutura perovskita com simetria cúbica. Neste caso, pode-se afirmar que as composições PLZT CO apresentam menor grau de flutuação composicional quando comparadas às composições MO.

A figura 5 mostra a dependência dos parâmetros de rede das composições PLZT MO e CO com a concentração molar de La. Foram escolhidas temperaturas de calcinação em que as composições, para ambos processos de síntese, apresentassem apenas a fase perovskita final (estrutura pseudo-cúbica). No caso das composições PLZT CO, como isto se dá a mais baixas temperaturas de calcinação, optou-se pela temperatura em que ocorre o mínimo dos parâmetros de rede, 900°C (figura 4), e pela temperatura de 1100°C. Verifica-se pela figura 5 que o parâmetro de rede cai com a concentração de lantânio (com exceção da composição PLZT 10/65/35 CO, calcinada a 1100°C*). Este resultado segue o comportamento observado na literatura^[5] (ver fig. 11 do cap. II), confirmando o aumento de distorções na rede com a incorporação de La^{+3} nos sítios Pb^{+2} .

Os valores de parâmetros de rede obtidos para as composições PLZT MO e CO 9/65/35 calcinados (figura 4) são próximos mas não exatamente iguais aos observados nas amostras sinterizadas a 1200°C do capítulo II (figura 11). Tal fato é esperado pelas próprias observações apresentadas neste capítulo: a forma e condições do processamento para a reação termoquímica de composições de PLZT afeta fortemente o resultado final dos seus parâmetros estruturais.

4 - CONCLUSÕES

A análise de evolução de fases de PLZT X/65/35 ($X=8-10$), por difração de raios-X e por espalhamento Raman, para diferentes temperaturas de calcinação, permitiu-nos observar que mais do que uma fase perovskita é envolvida durante a sequência de reação de composições preparadas por mistura de óxidos (PLZT MO) e por um método químico alternativo (PLZT CO). À baixas temperaturas de calcinação, nas quais o material já foi

* Embora o espectro de difração de raios-X obtido para este trabalho não apresente outras fases, além da perovskita pseudo-cúbica, para essa composição, medida de difração de raios-X mais sensível (utilizando anodo rotatório)^[24] mostrou uma fase extra, associada a fase pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, com picos praticamente coincidentes com os da fase matriz.

completamente reagido, distinguu-se fases perovskitas com simetrias tetragonal e romboédrica (praticamente indistinta da simetria cúbica). Em temperaturas intermediárias, a evolução de fases depende da concentração de lantânio: composições com 9 e 10% em mol de La apresentam uma terceira fase perovskita (mais evidente no caso das composições PLZT MO), também com simetria indistinta da cúbica. Nas temperaturas mais altas, antes da ocorrência de precipitação de fases espúrias devida à saída de PbO, verificou-se o desaparecimento da fase com simetria tetragonal, permanecendo apenas uma única fase perovskita (aquela com simetria indistinta da cúbica).

A análise da evolução dos parâmetros de rede em função da temperatura de calcinação, para todas as fases observadas nos espectros de difração de raios-X, foi realizada para as composições PLZT X/65/35 MO e CO. A cela unitária de cada fase, com simetrias romboédrica e tetragonal, tendem para uma cela unitária levemente distorcida em relação a estrutura perovskita ideal (cúbica), com o aumento da temperatura de calcinação. A razão dos parâmetros de rede da fase tetragonal (c_T/a_T) das composições PLZT CO são inferiores em relação à observada para as composições PLZT MO, em todo o intervalo de temperatura de sua ocorrência. Os comportamentos observados são associados a dois fatores (em menor escala para o método químico): (a) à homogeneização de flutuações composicionais devidas à incorporação de mais de um tipo de íon nos sítios catiônicos da estrutura perovskita ABO_3 : (Pb,La) nos sítios A e (Zr,Ti) nos sítios B; e (b) à acomodação dos íons em posições mais estáveis na rede devida ao rearranjo das vacâncias criadas pela substituição heterovalente $La^{+3} \rightarrow Pb^{+2}$.

Observou-se que a forma de processamento tem forte influência nos valores do parâmetro de rede da fase perovskita final (a pseudo-cúbica). Este fato pode explicar a discordância dos parâmetros de rede, para as mesmas composições de PLZT, obtidos por vários pesquisadores.

REFERÊNCIAS

- [1] Haertling, G. H. e Land, C. E. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**[1], 1(1971).
- [2] Levinson, L. M. ed. - "*Electronics Ceramics*", Marcel Dekker, Inc. (1988).
- [3] Haertling, G. H. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**[6], 303 (1971).
- [4] Keve, E. T. - *Ferroelectrics*, **10**, 169 (1976).
- [5] Okazaki, K. - *Ferroelectrics*, **41**, 211 (1982).
- [6] Pinheiro, J. M. V. e Mascarenhas, Y. P. - Anais da 37a. Reuniao Anual da SBPC, Belo Horizonte, MG(1985).
- [7] Menegazzo, B.A. - Relatório de Iniciação Científica, Janeiro (1988).
- [8] Jaffe, B., Cook, W. R. e Jaffe, H. - "*Piezoelectric Ceramics*", Academic Press, London (1971).
- [9] Kakegawa, K. et al. - *Sol. Stat. Comm.*, **24**, 769 (1977).
- [10] Vasilu, F., Lucuta, P.G. e Constantinescu, A. - *Phys. Stat. Sol. (a)*, **80**, 637 (1983).
- [11] Menegazzo, B. - Dissertação de Mestrado, Depto. de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos (1994).
- [12] O'bryan Jr., H.M. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**[7], 385 (1973).
- [13] Keve, E.T. e Bye, K.L. - *J. Appl. Phys.*, **46**(2), 810 (1975).
- [14] Cullity, B.D. - "*Elements of X-ray Diffraction*", Addison and Wesley Publishing, Inc., N.Y. (1959).
- [15] Burns, G. e Scott, B. A. - *Phys. Rev. Let.*, **25**[17], 1191(1970).
- [16] Freire, J. D. e Katiyar, R. S. - *Phys. Rev. B*, **37**[4], 2074(1988).
- [17] Dimza, V. et al. - *Ferroelectrics*, **131**, 239 (1992).
- [18] Eiras, J.A. et al. - Annals of the Third Euro-Ceramics Symposium, Madri, Spain (1993).
- [19] Fu, S., Cheng, S. e Wei, C. - *Ferroelectrics*, **67**, 93 (1986).
- [20] Bauerle, D. et al. - *Phys. Stat. Sol. (b)*, **83**, 99 (1977).
- [21] Garcia, D. et al. - *Cerâmica*, **35** (238), 153 (1989).
- [22] Garcia, D. - Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, São Carlos (1989).
- [23] Lucuta, P.G., Contantinescu, F. e Barb, D. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 533 (1985).
- [24] Cuffini, Sílvia L. - Comunicação pessoal.

FIGURAS

Figura 1 - Espectros de difracao de raios-X, à temperatura ambiente, para as composições PLZT MO 8 e 10/65/35, (a) e (b), respectivamente, e PLZT CO 8 e 10/65/35, (c) e (d), respectivamente, calcinadas nas temperaturas indicadas, por 3.5h. Os símbolos, O, ● e □ indicam as fases perovskitas denominadas no texto como romboédrica, tetragonal e pseudo-cúbica (ver seção 3.1 deste capítulo). As setas indicam fases não-perovskitas que podem ser La_2O_3 , ZrO_2 ou PbO .

Figura 2 - Espectros Raman, à temperatura ambiente, de cerâmicas de titanato de chumbo dopado com lantânio (PLT), obtidos pela ref.18.

Figura 3 - Espectros Raman, à temperatura ambiente, para as composições PLZT MO 8 e 10/65/35, (a) e (b), respectivamente, e PLZT CO 8 e 10/65/35, (c) e (d), respectivamente, calcinadas nas temperaturas indicadas, por 3.5h.

Figura 4 - Parâmetros de rede, obtidos a partir dos espectros de difração de raios-X, em função da temperatura de calcinação, para o PLZT (a) 8/65/35 MO, (b) 8/65/35 CO, (c) 9/65/35 MO, (d) 9/65/35 CO, (e) 10/65/35 MO e (f) 10/65/35 CO.

Figura 5 - Parâmetros de rede em função da concentração de lantânio para as composições PLZT X/65/35 MO e CO, nas temperaturas de calcinação indicadas.

CAPITULO IV - SINTERIZAÇÃO POR DOIS ESTÁGIOS E POR PRENSAGEM A QUENTE

1 - INTRODUÇÃO

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de otimizar a transparência de materiais tipo CFT através de novas técnicas de sinterização de corpos cerâmicos totalmente densos, destacando-se o por prensagem à quente[1-4]. Apesar dos custos do equipamento, a densificação por prensagem à quente vem demonstrando, ao longo dos anos, que ainda é uma das melhores técnicas para a obtenção de cerâmicas transparentes com alta qualidade ótica e reproducibilidade[5,6].

Na preparação de cerâmicas transparentes com alto grau de qualidade ótica torna-se prioritária a remoção de poros residuais[7,8]. Tais poros, mesmo em baixas concentrações, espalham a luz, aumentando a opacidade do material. Desde o início da década de 70, quando Haertling e Landl[1] obtiveram, por prensagem à quente, cerâmicas transparentes de PLZT, vários métodos foram testados para a obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes. Na ref. 1, pó de PLZT foi inicialmente prensado a frio em um molde de Al_2O_3 e depois à quente (1100°C, 16h e 13,8 MPa), em atmosfera de oxigênio. Esta técnica ainda é uma das mais utilizadas na produção industrial do PLZT. Snow[2] apresentou um processo de preparação de cerâmicas transparentes sem prensagem à quente. As amostras foram sinterizadas a 1200°C, por 60h, em uma atmosfera saturada de PbO e com fluxo de oxigênio. No mesmo ano, Snow[3] propôs uma nova técnica de preparação (também sem prensagem à quente) por dois estágios. Inicialmente, amostras de PLZT co-precipitado são sinterizadas em cadinhos de platina em atmosfera de oxigênio. No estágio seguinte, as amostras são tratadas termicamente a 1200°C por 60h em cadinhos de alumina contendo pó-atmosfera de $PbZrO_3$. O material preparado desta forma apresentou transparência ótica comparável ao obtido por prensagem à quente. Segundo Snow, o sucesso desta técnica deveu-se ao fato de que a existência de PbO em excesso no material (devida à substituição heterovalente do La^{+3} nos sítios Pb^{+2}) mantém-se presente em fase líquida no contorno dos grãos, aumentando a densificação e inibindo o crescimento do grão. Na fase inicial, a perda de PbO é evitada pelo cadinho de platina e por um tempo de queima otimizado, resultando em uma microestrutura livre de poros, constituída por pequenos grãos numa matriz de óxido de chumbo em fase líquida. No segundo estágio o PbO é perdido rapidamente. O crescimento de grão e os mecanismos de sinterização são suficientes para acomodar esta perda sem formar poros residuais.

Neste capítulo apresentaremos o trabalho desenvolvido para a obtenção de corpos cerâmicos transparentes de PLZT X/65/35 (X=8, 9 e 10), com densidades próximas a

100% das densidades teóricas. As técnicas de densificação foram baseadas nos trabalhos de prensagem à quente e por dois estágios discutidos acima.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Métodos Analíticos e Instrumentais

2.1.1 - Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Distribuição Granulométrica

Análise de raio-X (difratômetro Rigaku, radiação $\text{CuK}\alpha$) foi realizada nos pós de PLZT preparados pelos métodos de mistura de óxidos e precipitação química (cap. II) e nos corpos cerâmicos sinterizados.

A distribuição granulométrica dos pós foi obtida pela técnica de sedimentação em um sedígrafo Micrometrics, modelo 5000 ET, através dos serviços da Divisão de Cerâmica do Depto. de Engenharia de Materiais (UFSCar).

A morfologia e o estado de aglomeração/agregação dos pós e a microestrutura dos corpos cerâmicos sinterizados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (microscópio Zeiss, modelo DSM-940).

2.1.2 - Medidas de Densidade Aparente

Medidas de densidade aparente foram realizadas nas amostras sinterizadas pelo método de empuxo. Na técnica de empuxo, as densidades aparentes ρ_s foram calculadas a partir da equação:

$$\rho_s = \frac{P_a}{P_a - T_a} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (1)$$

onde :

P_a é o peso da amostra ;

T_a é o peso da amostra imersa no líquido de medida, que neste caso é a água; e

$\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água na temperatura de medida.

Após três medidas, tomou-se o valor da densidade a partir da média aritmética. O sistema utilizado para esta medida está esquematizado na ref. 9, e todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

2.2 - Preparação das amostras

2.2.1 - Síntese dos pós

Os pós utilizados para a sinterização de cerâmicas de PLZT X/65/35 têm sua preparação baseada nas técnicas discutidas no capítulo II. Óxidos de alta pureza (ver descrição da matéria-prima na tabela I do cap. II) foram utilizados para a obtenção de PLZT com composição nominal:

A mistura, para lotes de 200g do material precursor, foi feita em frascos de polietileno com cilindros de zircônia em água destilada, por 1/2 h, em um moinho de bolas. Os pós secos foram calcinados por 950°C/3.5h, em cadinhos de Al₂O₃, e depois moídos (em moinho de bolas novamente), por 15h. Este material foi denominado como PLZT MO 8, 9 e 10/65/35. O material preparado por precipitação química, ou PLZT CO 8, 9 e 10/65/35, foi obtido a partir do PLZT MO (lotes de 50g), como detalhado no capítulo II. Depois de lavada com álcool e filtrada, a torta foi seca a temperatura ambiente, à vácuo. A calcinação do pó amorfo CO foi realizada a 900°C/3.5h e a moagem ocorreu em moinho de bolas com acetona, por 15h. As condições de calcinação (temperatura e tempo) e o tempo de moagem foram escolhidos a partir dos resultados dos capítulos anteriores (caps. II e III). Optou-se por temperaturas altas o suficiente para a obtenção de pó completamente reagido e o mais homogêneo possível, e baixas o suficiente para evitar perdas excessivas de massa devidas à volatilização de PbO. Pós PLZT MO estão reagidos mas ainda apresentam duas fases perovskitas na temperatura de calcinação de 950°C, por 3.5h (seções 3.1 e 3.2 do cap. III). A perda de massa nessas condições de calcinação foi de ~0.2%. Temperatura e tempo de calcinação de 900°C e 3.5h são suficientes para a obtenção de pós PLZT CO monofásicos e completamente cristalizados (ver também seções 3.1 e 3.2 do cap. III). Nessa temperatura a perda de massa do material foi no máximo de ~0.5%.

A força motriz para a sinterização de corpos cerâmicos é fornecida pelo excesso de energia superficial que as partículas do pó exibem^[10]. Como os valores dessa energia superficial são inversamente proporcionais ao tamanho da partícula, quanto menores as partículas, maior a energia superficial e, conseqüentemente, maior a força motriz para a

sinterização. A taxa de sinterização guarda também uma relação de dependência com o tamanho de partícula. De acordo com Herring^[11], as taxas de transporte de matéria através de mecanismos de fluxo viscoso ou plástico, evaporação-condensação, difusão reticular e migração superficial podem ser definidas em termos de parâmetros geométricos, além de certas constantes do material. Para dois sistemas de partículas sólidas idênticos, exceto por uma diferença de escala, os processos de sinterização serão iguais mas ocorrerão em tempos distintos, pois as distâncias percorridas pelo material transportado (para cada processo) são diferentes. Um sistema com partículas de 100Å, por exemplo, sinteriza 10^6 - 10^8 vezes mais rápido do que um sistema com partículas da ordem de μm . Embora o tamanho ideal de partículas individuais de um pó cerâmico seja ainda discutido, verifica-se experimentalmente que está entre 0.1 e $1.0\mu\text{m}$ ^[12]. O tempo de moagem de 15h foi suficiente para atingir diâmetro médio de partícula (em massa) $D_{p50} < 1\mu\text{m}$, para o material PLZT 9/65/35 CO (ver seção 3.2.1 do cap. II). Desse fato e para comparação, o tempo de 15h foi escolhido para a moagem de todos os pós, inclusive os preparados por mistura de óxidos.

2.2.2 - Conformação dos Pós

Os pós foram conformados uniaxialmente a frio na forma de discos (3200 psi), sem a adição de ligantes, em lotes de 4g (sinterização por dois estágios) e 10g (prensagem a quente), para a sinterização de amostras utilizando as técnicas discutidas a seguir.

2.2.3 - Sinterização Por dois Estágios

Adaptou-se as etapas do processo para as condições existentes no laboratório, dentro da proposta de sinterização por dois estágios da ref. 3. No primeiro estágio objetivou-se a obtenção de corpos cerâmicos densos, com uma microestrutura composta de pequenos grãos envolvidos por uma fase líquida de PbO (fornecida pelo excesso de óxido de chumbo presente na composição nominal da fórmula (2) acima, como discutido na seção 2.2.1 do cap. II). Com este fim, as amostras foram sinterizadas, inicialmente em uma montagem proposta por Menegazzo para a sinterização de amostras de PZT^[13], em substituição ao cadinho de platina utilizado por Snow^[3]. A amostra foi mantida com uma pastilha de $\text{PbZrO}_3 + 10\%$ peso de ZrO_2 (PZ+Z) em cadinho de alumina vedado com pó desse mesmo material (fig. 1a). A alta atividade de óxido de chumbo do PZ+Z^[14] produz uma atmosfera saturada de PbO dentro do cadinho, podendo evitar a perda de massa da amostra de PLZT (associada a saída de PbO) durante o primeiro estágio. Um fluxo de

oxigênio de $5 \text{ cm}^3/\text{s}$, conduzido por um capilar de alumina até a mufla, foi mantido através de pequenas aberturas no cadinho, durante a sinterização. O primeiro estágio ocorreu a diferentes tempos com temperaturas de 1200 e 1250°C. Durante o tratamento térmico, ou segundo estágio, as amostras ficaram em uma montagem (fig. 1b) análoga à proposta pela ref. 3. Pó de PZ+Z preenche o espaço entre os dois cadinhos de alumina e pó de PLZT, com a mesma composição da amostra, evita o contato direto da amostra com a base de Al_2O_3 . Esta montagem foi levada ao forno por períodos longos ($>20\text{h}$), a temperaturas de 1200°C.

2.2.4 - Sinterização Por Prensagem a Quente

As amostras foram prensadas à quente no sistema representado pela figura 2. Neste sistema a amostra é mantida em um molde (cilindro) de alumina de alta densidade, sobre uma base também de alumina. Pó de material refratário (MgO ou ZrO_2), de pureza comercial e granulometria grosseira, envolve a amostra para transmitir a pressão de forma mais homogênea e também para auxiliar sua retirada do molde de alumina. A manta de fibra cerâmica (Carburundum, Durablanket B8) serve como isolante térmico. O aquecimento é realizado por um forno de resistência (fio Kanthal, $\phi=1.5\text{mm}$), com controlador de temperatura (EDG Equipamentos e Controles, modelo FI-2). O sistema é adaptado a uma prensa uniaxial comum. A pressão é transmitida do pistão metálico da prensa (refrigerado com água durante a sinterização) a um pistão de alumina de alta densidade.

O forno foi aquecido a uma taxa de $\approx 10^\circ\text{C}/\text{min.}$, e a partir de 600°C um fluxo de oxigênio, controlado por uma válvula de agulha, foi mantido através de um tubo capilar de alumina que acompanha o pistão de prensagem. A partir de 900°C aplicou-se a pressão gradualmente até atingir 3500 psi na temperatura de sinterização. Sinterizações foram realizadas para temperaturas entre 900 e 1250°C e por tempos de 10 min. a 8h. Depois de frio, o conjunto cilindro de alumina/amostra foi retirado da montagem e a remoção da amostra foi realizada rompendo-se o contato entre a camisa e o pó refratário com uma talhadeira adequada ao processo. As amostras foram desbastadas nas faces em carbetto de silício 800, 1000 e 1500 em um sistema de politrizes (montado na Oficina Mecânica do DF/UFSCar).

3 - RESULTADOS

3.1 - Caracterização dos pós calcinados e moídos

Os espectros de difração de raios-X dos pós de PLZT MO e CO apresentaram cristalização completa nas temperaturas de calcinação utilizadas (950 e 900°C, respectivamente, por 3.5h) e são análogos aos observados na figura 1 do capítulo III, nessas faixas de temperatura. O material PLZT CO apresenta uma única fase perovskita com simetria indistinta da cúbica, para todas as concentrações de La. No material preparado por mistura de óxidos ainda se verifica a presença de mais de uma fase perovskita (com simetrias tetragonal, romboédrica e/ou pseudo-cúbica).

A Tabela I apresenta os valores para o diâmetro médio em massa (Dp50)[15] dos pós de PLZT calcinados a 950°C/3.5h e moídos por 15h, utilizados para a sinterização das amostras. Os dados foram obtidos a partir das distribuições granulométricas dos pós. Percebe-se que o aumento de concentração de lantânio leva a distribuição granulométrica para valores menores de diâmetro médio de partícula. Isto ocorre para ambos os processos de síntese de pós. Os pós PLZT CO apresentam Dp50 inferiores aos equivalentes MO. Este resultado é esperado para pós preparados quimicamente em comparação aos sintetizados por mistura de óxidos[12]. O valor de Dp50 ($\approx 0.8\mu\text{m}$) para a composição PLZT 9/65/35 CO está na mesma faixa observada para Dp50 do pó PLZT F2, moído 15h (fig. 8 do cap. II), demonstrando a reproducibilidade do método químico.

As figuras 3 a 5 apresentam as microestruturas dos pós PLZT 9/65/35 MO e CO calcinados sem moer e moídos, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Comparando-se os métodos, os materiais calcinados sem moer diferem no tamanho e na forma (figura 3), como já observado no capítulo II, embora para outras temperaturas de calcinação. O pó precipitado é caracterizado por "blocos" maiores e aparentemente densos (fig. 3b). Por sua vez, as partículas do pó preparado por mistura de óxidos são menores e têm aparência de "flocos" (fig. 3a). Após a moagem o pó de PLZT MO torna-se bem mais fino (fig. 4a, aumento de 500x) e apresenta agregados (com tamanho na ordem de submicron) irregulares de partículas que, em alguns casos, já estão sinterizados (fig. 4b, aumento de 15000x). O pó PLZT CO (fig. 5), após moagem, apresenta partículas menores que o pó MO (acompanhando os resultados observados para Dp50 da tabela I), indicando menor resistência de agregados do material precipitado. Na fig. 5a (aumento de 500x), verifica-se uma tendência de aglomeração deste material. Agregados poroso de partículas nanométricas são observados para aumentos de 15000x (fig. 5b). Microestrutura similares foram observadas em pós de PLZT preparados quimicamente por outras técnicas[16,17].

3.2 - Caracterização das Amostras

3.2.1 - Sinterização por dois estágios

Os testes de sinterização por dois estágios foram realizados nas amostras PLZT 9/65/35 MO e CO. Na Tabela II encontram-se a variação de massa (Δm), associada à perda de PbO, e as densidades obtidas para as amostras PLZT 9/65/35 MO em cada estágio. A densidade final associada a amostras transparentes de PLZT 9/65/35 (livre de poros residuais) é de $\sim 7.8 \text{ g/cc}$ [18]. Ela encontra-se em um valor intermediário daqueles calculados pelas fórmulas estequiométricas (1) e (3) do capítulo II (ver também figura 12 desse capítulo). Pode-se observar na tabela II, portanto, que as densidades das amostras no primeiro estágio não alcançaram este valor. A máxima densidade ($\rho_s = 7.68 \text{ g/cc}$) foi obtida para a temperatura de sinterização de 1250°C , por 5h, e foi acompanhada por uma perda de massa de -1.2%. Os valores baixos de densidade no primeiro estágio refletiram fortemente nos resultados obtidos para o tratamento térmico (ou segundo estágio). Segundo Snow [3], durante o primeiro estágio, densidades na ordem de 100% da esperada devem ser obtidas no menor intervalo de tempo possível, e apenas com pequenas variações de massa. Na ref. 3, para o primeiro estágio, amostras com densidades entre 7.83 e 7.88 g/cc foram obtidas a partir de 45 min. de sinterização (a 1180°C), em cadinhos de platina. Mesmo após tratamentos térmicos longos (60h, a 1200°C), amostras transparentes, com densidades de 7.80 g/cc, foram obtidas. Porém, esta técnica de sinterização recebe críticas devido à falta de reproducibilidade de suas amostras [18,19]. Isso talvez explique a dispersão de valores observada na tabela II.

A tabela III mostra os valores de densidade obtidos, para as amostras PLZT 9/65/35 CO, nas diferentes condições de tempo e temperatura do primeiro estágio de sinterização. Os valores são inferiores aos observados nas amostras MO. Este resultado poderia ser explicado (a) pelo maior estado de aglomeração/agregação do pó precipitado, produzindo compactos a verde com gradiente de densidade e, conseqüentemente, amostras sinterizadas com alta porosidade residual [20], e/ou (b) pela maior atividade de PbO no material preparado quimicamente, resultando em maior perda de massa e, a partir daí, menor densidade. A princípio, as hipóteses (a) e (b) são válidas: observou-se, pela figura 5, que o pó de PLZT CO, mesmo moído por 15h, mantém agregados porosos; as densidades dos compactos a verde são 3.96 e 3.88 g/cm^3 para os pós PLZT 9/65/35 MO e CO, respectivamente; e as perdas de massa, no primeiro estágio, são maiores no caso do PLZT CO (ver tabs. II e III).

A partir dos resultados de densidade observados nas tabelas II e III, não foi dada continuidade aos testes de tratamento térmico (segundo estágio) para as amostras PLZT

CO, e aos testes de sinterização por dois estágios das outras composições PLZT MO e CO (8 e 10/65/35).

3.2.2 - Sinterização por prensagem à quente

Os testes para otimização dos parâmetros de prensagem à quente foram realizados nas amostras MO e CO 9/65/35. Na figura 6 encontram-se as densidades aparentes dos corpos cerâmicos prensados à quente em diferentes temperaturas, por ≈ 2 h. Verifica-se que a faixa entre 1100 e 1150°C é aparentemente a ideal. Tais temperaturas são inferiores às utilizadas para sinterizações convencionais de composições baseadas no sistema $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (na ordem de 1250-1300°C)[21,22]. As amostras prensadas por longos períodos (>4 h) e/ou a altas temperaturas ($>1220^\circ\text{C}$) trincam-se e são mais opacas. A porosidade das amostras prensadas em períodos curtos ($<1/2$ h) e/ou a baixas temperaturas ($<1000^\circ\text{C}$) é muito elevada, deixando-as também opacas. Na tabela IV encontra-se a comparação das densidades aparentes para as amostras de composições com diferentes concentrações de lantânio, prensadas à quente dentro das condições "ideais" obtidas acima. Os valores de densidade decrescem com a adição de La. Este comportamento também foi observado em amostras de material transparente (7.82, 7.80 e 7.78 g/cm^3 para 8, 9 e 10/65/35 respectivamente)[18]. Todas são $>99\%$ da densidade ideal, mas o PLZT CO não atinge as densidades observadas para o PLZT MO. A maior porosidade residual das amostras preparadas pelo processo químico poderia ser explicada pelas seguintes razões: (1) a técnica de prensagem a quente elimina principalmente os poros grandes[10], os quais apareceriam principalmente nas amostras MO, resultando em melhor densificação deste material; (2) as densidades a verde do material CO estão abaixo das obtidas para o MO, o que refletiria em densidade finais menores (embora a taxa de densificação seja maior, ela não teria sido suficiente); e (3) a maior reatividade do pó preparado quimicamente resultaria em maior perda de massa (na forma de PbO), como argumentado na seção anterior.

A análise da microestrutura dessas amostras pode esclarecer alguns pontos importantes. As figuras 7, 8 e 9 apresentam micrografias de fraturas obtidas para as amostras de PLZT CO e MO. Pode-se perceber pela figura 7 que, para baixas temperaturas de prensagem à quente, as amostras apresentam-se porosas. Regiões de poros grandes são visíveis na microestrutura do material preparado por mistura de óxidos (fig. 7a), prensado à quente a $900^\circ\text{C}/2$ h. Pós finos de alumina geram corpos cerâmicos sinterizados com microestrutura análoga a da figura 7a, devida à presença de aglomerados[10]. Aglomerados geram regiões inhomogêneas de compactação, resultando em taxas de sinterização não uniformes. Tais não-uniformidades, por sua vez, induzem tensões que

podem criar defeitos microestruturais. Poros pequenos intraglomerados retraem mais rapidamente do que os poros grandes interaglomerados, resultando em poros grandes fechados no estágio final da sinterização[23]. A microestrutura do material precipitado (prensado à quente a 1000°C/2h) apresenta uma distribuição uniforme de micro-poros (fig. 7b). Este resultado pode ser explicado pelo estado de agregação dos pós preparados quimicamente (fig. 5b). A resistência desses agregados deve ser alta, desde que não foram quebrados após moagem de 15h ou mesmo após sujeitos às pressões da compactação. Tais observações justificam as baixas densidades dos compactos verdes (tabela IV) e a necessidade de temperaturas mais altas para a densificação máxima desse material (fig. 6)[24,25]. Microestrutura similar foi observada por Yadav et al.[26] em cerâmicas de PLZT 8/65/35 preparada a partir de pós químicos. Os pós da ref. 26 foram calcinados a 920°C, por 16h. Lembrando que, no nosso caso, a calcinação ocorreu a 900°C, por 3.5h, pode-se acreditar que esta temperatura de calcinação tenha forte influência na formação daqueles agregados.

As microestruturas de fratura das amostras de PLZT MO e CO com máxima densificação (figs. 8 e 9) mostram diferenças marcantes entre os métodos de síntese de pós e as concentrações de lantânio. Em primeira análise verifica-se que as amostras obtidas a partir dos pós preparados por mistura de óxidos (fig.8) apresentam menor porosidade residual do que aquelas obtidas a partir do processamento químico (fig.9). Este resultado confere com uma das hipóteses que justificavam a menor densidade das amostras PLZT CO. Percebe-se, também, que a eliminação dos poros grandes foi mais efetiva do que a eliminação dos poros pequenos, observados nas microestruturas das amostras MO (fig.7a) e CO (fig.7b), respectivamente, preparadas a mais baixa temperatura. Esse resultado é esperado para a prensagem à quente, cuja densificação é promovida (entre outros) por processos de rearranjo devidos à aplicação de uma tensão compressiva externa[10,27]. Como a cinética de rearranjo depende da habilidade de deformação do meio, então, nas regiões densas em torno de poros pequenos, ela será dificultada.

Fases precipitadas em cerâmicas de PLZT não são incomuns[18]. Elas podem estar na forma de PbO (em fase líquida) no contorno de grão, para amostras com excesso de chumbo, ou de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e ZrO_2 quando o material é deficiente de PbO[28]. Como discutido nos resultados do capítulo III, os espectros de difração de raios-X dos pós de PLZT calcinados a altas temperaturas, com perda de PbO, apresentaram a fase ZrO_2 (PLZT MO) e uma fase pirocloro (PLZT CO). As amostras de PLZT MO apresentam grande quantidade de um precipitado em fase líquida nos contornos de grão (micrografia de fratura da fig. 8), associado portanto a uma fase líquida de PbO. Pode-se observar na figura 9 que também há a presença de fases precipitadas (pequenos pontos e partículas aciculares) nos grãos e contornos de grão do material sintetizado quimicamente. Neste último caso, é visível que a concentração das fases precipitadas aumenta com a

porcentagem de lantânio no material. Contudo, o óxido de chumbo e essas fases precipitadas não são distinguíveis nos espectros de difração de raios-X das amostras sinterizadas. O padrão de difração (fig. 10) é típico de uma única fase perovskita pseudo-cúbica (ver fig. 1 do cap. III) e praticamente idêntico para todas as amostras.

As características das fraturas também são bem distintas comparando-se as amostras segundo o método de síntese de pó. As fraturas dos materiais analisados podem ser caracterizadas como essencialmente intergranulares nas amostras PLZT MO (fig. 8), e transgranulares nas amostras PLZT CO (fig. 9). Os processos de fratura para essas amostras pode ser explicado a partir de uma análise de concentração de óxido de chumbo nesses materiais. Nas amostras PLZT MO, o excesso de PbO, observado em fase líquida nos contornos de grão, modifica a energia interfacial do contorno de grão e, conseqüentemente, os ângulos diedrais. Se o PLZT CO é deficiente de PbO, a ausência desta fase no contorno de grão faz com que a razão entre a energia superficial sólido-sólido e sólido-líquido (γ_{SS}/γ_{SL}) seja maior. Como a energia de fratura G é proporcional à energia superficial γ ($G=2\gamma$) [10], então $G_{SS}>G_{SL}$ para as amostras PLZT MO e a fratura é intergranular, enquanto que $G_{SS}<G_{SL}$ para as amostras PLZT CO e a fratura é transgranular. Portanto, afirmar que as amostras PLZT CO são deficientes de óxido de chumbo não apenas justifica seu processo de fratura como também esclarece certas características desse material em relação ao preparado por mistura de óxidos, tais como densidades finais menores e fases precipitadas que, igual ao caso dos pós calcinados com perda de massa, devem ser do tipo pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e/ou $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Uma informação adicional ainda pode ser obtida quanto ao PLZT CO: como a fase precipitada é mais evidente com o aumento da concentração de lantânio, as composições com mais La devem ser mais deficientes de PbO.

4 - CONCLUSÕES

Cerâmicas ferroelétricas do sistema $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ foram sinterizadas através de uma técnica por dois estágios e de outra por prensagem uniaxial à quente, a partir de compactos de pós preparados por mistura de óxidos (MO) e por um método alternativo de precipitação química (CO).

As amostras preparadas por dois estágios não atingiram densidades suficientes para a obtenção de cerâmicas com especificações para as CFT, e estudos mais específicos, tais como otimização das características do pó, da compactação a verde e do sistema de controle de atmosfera, são necessários para a utilização desta técnica. Observou-se que com a utilização de cadinhos de alumina, mesmo com atmosfera rica em PbO, no primeiro

estágio, não se obtém altas densidades para pequenos tempos de sinterização. A densificação final não foi atingida no segundo estágio (tratamento térmico em tempos longos), observando-se perdas de massa na ordem de 10%, devido à saída de PbO. Embora já tenha atingido resultados adequados quanto à qualidade ótica^[3], a sinterização por dois estágios ainda é considerada uma técnica em desenvolvimento também na literatura^[29].

Estudos de otimização dos parâmetros de prensagem à quente, em um sistema construído no próprio laboratório, apresentaram valores "ideais" na faixa de 1100 e 1150°C, por 2h, 3500psi, para as composições PLZT 9/65/35 MO e CO, respectivamente. As densidades atingiram valores >99% da densidade ideal para todas as composições (em função do método e da concentração de lantânio) prensadas sob estas condições. Tais densidades estão dentro da faixa de porosidade residual requerida para uma cerâmica ferroelétrica transparente.

As amostras apresentaram fases precipitadas nos grãos e nos contornos de grão que dependem do método de síntese de pós. Tais fases podem se associadas à concentração de PbO livre no material. O PLZT MO possui um fase líquida de PbO nos contornos de grão, devido ao excesso desse óxido nas amostras. O PLZT CO apresenta fases precipitadas (possivelmente do tipo pirocloro) nos grãos e nos contornos de grão devido à deficiência de óxido de chumbo nas amostras. Contudo, nenhuma das fases extras são detectadas nos espectros de difração de raios-X, que apresentam apenas os picos característicos da fase perovskita pseudo-cúbica. A ocorrência das fases precipitadas pode afetar as características óticas, ferroelétricas e eletro-óticas das cerâmicas de PLZT*.

O comportamento da fratura das amostras, analisado por microscopia eletrônica de varredura, do tipo intergranular para o PLZT MO e, do tipo transgranular para o PLZT CO, confirmam o excesso e a deficiência de óxido de chumbo, respectivamente, nesses materiais.

* As características óticas, ferroelétricas e eletro-óticas das amostras de PLZT, em função das microestruturas observadas nesse capítulo, fazem parte das discussões do capítulo seguinte.

REFERÊNCIAS

- [1] Haertling, G.H. e Land, C.E. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1 (1971).
- [2] Snow, G.S. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(2), 91 (1973).
- [3] Snow, G.S. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(9), 479 (1973).
- [4] Hardtl, K.H. - *Ceram. Bull.*, **54**(2), 201(1975).
- [5] Haertling, G.H. - *Ferroelectrics*, **131**, **13** (1992).
- [6] Sternberg, A. - *Ferroelectrics*, **131**, **13** (1992).
- [7] Ernetta, M. e Stockler, H.A. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(7), 394(1973).
- [8] Krumins, A. - *Ferroelectrics*, **69**, 1 (1986).
- [9] Garcia, D. - Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, São Carlos (1989).
- [10] Kingery, W. D., Bowen, H. K. e Uhlmann, D.R. - *"Introduction to Ceramics"*, John Wiley and Sons, 2a. ed., NY (1975).
- [11] Herring, C. - *J. Appl. Phys.*, **21**, 301 (1950).
- [12] Costa, B.J. - Boletim Técnico no.56, Instituto de Tecnologia do Paraná, Curitiba (1988).
- [13] Menegazzo, B. A. - Relatório de Iniciação Científica, FAPESP, Julho (1988).
- [14] Kingon, A.I. e Clark, J.B. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(4), 253 (1983).
- [15] Lynoya, K., Masuda, H. e Watanabe, K. - *"Powder and Bulk Solids Handling Processes"*, Marcel Dekker, Inc. (1988).
- [16] Awano, M. e Takagi, H. - *J. Ceram. Soc. Jap.*, **101**(1), 119 (1993).
- [17] Tsuzuki, K. e Takagi, H. - *J. Ceram. Soc. Jap.*, **101**(1), 124 (1993).
- [18] Buchanan, R. C., ed. - *"Ceramic Materials for Electronics"*, Marcel Dekker, Inc., N.Y.(1986).
- [19] Okazaki, K. - *Ferroelectrics*, **41**, 211 (1982).
- [20] Rhodes, W.H. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19 (1981).
- [21] Cho, S.H. e Biggers, J.V. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), 743 (1983).
- [22] Garcia, D. et al. - Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de Cerâmica, Vidro e Refratário, volume I, p.17, MG (1971).
- [23] Evans, A.G. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(10), 497 (1982).
- [24] Niesz, D.E., Bennet, R.B. e Synder, M.J. - *Ceram. Bull.*, **51**(9), 677 (1972).
- [25] Onoda Jr., G.Y. e Hench, L.L., ed. - *"Ceramic Processing Before Firing"*, John Wiley and Sons, NY (1978).
- [26] Yadav, K.L., Choudhary, R.N.P. e Chaki, T.K. - *J. Mat. Sci.*, **27**, 5244 (1992).
- [27] Lange, F.F. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2), 83 (1984).
- [28] Song, B. et al. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 833 (1989).
- [29] Shrout, T. R. e Swartz, S.L. - Annual Report of the Materials Research Laboratory, University Park, PA, vol. IV, p. 1 (1993).

TABELAS

Tabela I - Diâmetro médio de partícula (D_{p50}) dos pós calcinados PLZT MO (950°C/3.5h) e PLZT CO (900°C/3.5h), após moagem por 15h. Os valores foram obtidos a partir das distribuições de massa acumulada em função do diâmetro esférico equivalente de partícula.

Composição	$D_{p50}(\mu\text{m})$
MO 8/65/35	1.80±0.05
MO 9/65/35	1.60±0.05
MO 10/65/35	1.50±0.05
CO 8/65/35	1.12±0.05
CO 9/65/35	0.80±0.01
CO10/65/35	0.64±0.01

Tabela II - Densidade aparente (ρ_s) e variação de massa (Δm) das amostras sinterizadas de PLZT 9/65/35 para cada estágio de sinterização (método dos dois estágios), obtidas a partir de pós preparados por mistura de óxidos (MO).

Condições de sinterização (temperatura/tempo)		Densidade ρ_s (g/cm ³)		Variação de massa Δm (%)	
1o. Estágio	2o. Estágio	1o. Estágio	2o. Estágio	1o. Estágio	2o. Estágio
1200°C/1h	1200°C/25h	7.03±0.05	7.06±0.06	-1.2	-9.6
1200°C/1h	1200°C/60h	7.20±0.04	7.10±0.08	-0.6	-11.4
1200°C/2.5h	1200°C/25h	7.40±0.03	7.34±0.04	-0.5	-9.0
1200°C/5h	1200°C/25h	7.58±0.03	7.42±0.03	-0.9	-9.5
1250°C/5h	1200°C/25h	7.63±0.03	7.59±0.03	-1.1	-8.9
1250°C/5h	1200°C/60h	7.68±0.03	7.61±0.04	-1.2	-10.1
1250°C/6.5h	1200°C/25h	7.60±0.04	7.56±0.05	-1.3	-9.6

Tabela III - Densidade aparente (ρ_s) e variação de massa (Δm) das amostras sinterizadas de PLZT 9/65/35 para o primeiro estágio de sinterização (método dos dois estágios), obtidas a partir de pós preparados pelo método químico (CO).

Condições de sinterização (temperatura/tempo)	Densidade ρ_s (g/cm ³)	Variação de massa Δm (%)
1200°C/1h	6.89±0.07	-1.1
1200°C/2.5h	7.13±0.03	-1.4
1250°C/2.5h	7.30±0.04	-2.1
1250°C/5h	7.18±0.04	-2.0
1250°C/6.5h	7.15±0.04	-2.2

Tabela IV - Densidades aparentes a verde (ρ_v) e sinterizadas (ρ_s) das amostras de PLZT obtidas a partir de pós preparados por mistura de óxidos (MO) e por precipitação química (CO), e densificadas por prensagem à quente (1100-1150°C/2h/3500psi).

Composição	ρ_v (g/cm ³)	ρ_s (g/cc)
8/65/35 MO	4.02±0.03	7.80±0.02
9/65/35 MO	3.96±0.04	7.77±0.01
10/65/35 MO	3.92±0.03	7.75±0.02
8/65/35 CO	3.89±0.02	7.77±0.01
9/65/35 CO	3.88±0.04	7.75±0.01
10/65/35 CO	3.83±0.03	7.73±0.01

FIGURAS

Figura 1 - Montagens para a sinterização pela técnica de dois estágios: (a) primeiro estágio e (b) segundo estágio.

Figura 2 - Sistema para a prensagem à quente de amostras de PLZT, adequado para uma prensa uniaxial comum.

(a)

(b)

Figura 3 - Micrografias dos pós PLZT 9/65/35 MO (a) e CO (b) calcinados a 950°C/3.5h e 900°C/3.5h, respectivamente, sem moer (aumento de 500x, escala: 10μm/1.5cm).

(a)

(b)

Figura 4 - Micrografias do pó PLZT 9/65/35 MO calcinado a 950°C/3.5h, moído por 15h: (a) aumento de 500x (escala: 10 μm /1.5cm) e (b) aumento de 15000x (escala: 0.33 μm /1.5cm).

(a)

(b)

Figura 5 - Micrografias do pó PLZT 9/65/35 CO calcinado a 900°C/3.5h, moído por 15h: (a) aumento de 500x (escala: 10 μm/1.5cm) e (b) aumento de 15000x (escala: 0.33 μm/1.5cm).

Figura 6 - Densidade aparente, em função da temperatura de sinterização, das amostras PLZT 9/65/35 MO e CO, prensadas à quente (3500 psi/2h).

(a)

(b)

Figura 7 - Micrografias de fratura das amostras PLZT 9/65/35 MO (a) e CO (b) prensadas à quente a 900 e 1000°C, respectivamente, por 2h e pressão de 3500psi (aumento de 3000x, escala: 1.1μm/1cm).

(a)

(b)

(c)

Figura 8 - Micrografias de fratura das amostras PLZT MO: (a) 8/65/35, (b) 9/65/35, e (c) 10/65/35, prensadas à quente 1100°C, por 2h e pressão de 3500psi (aumento de 3000x, escala: 1.1μm/1cm).

(a)

(b)

(c)

Figura 9 - Micrografias de fratura das amostras PLZT CO: (a) 8/65/35, (b) 9/65/35, e (c) 10/65/35, prensadas à quente 1150°C, por 2h e pressão de 3500psi (aumento de 3000x, escala: 1.1μm/1cm).

Figura 10 - Espectros de difração de raios-X, à temperatura ambiente, das amostras PLZT 8, 9 e 10/65/35 MO e CO, prensadas à quente (1100-1150°C/2h/3500psi).

CAPITULO V - PROPRIEDADES ÓTICAS, FERROELÉTRICAS E ELETRO-ÓTICAS *

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Transmissão de Luz em Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes

A transmissão ótica de cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT) depende da escolha do material e da tecnologia do processamento. Alguns conceitos básicos podem ser discutidos de forma a se compreender melhor essa influência nas propriedades óticas de materiais.

Os três fatores físicos básicos responsáveis pelas perdas de intensidade de luz em uma amostra de material polido são: reflexão nas interfaces, absorção e espalhamento [1].

A intensidade de luz transmitida I_t por um material transparente de comprimento t será dada por:

$$I_t = I_i \exp(-\alpha t) \quad (1)$$

onde I_i é a intensidade de luz incidente e α é o coeficiente de absorção ótica para um dado comprimento de onda λ ($\alpha = \alpha(\lambda)$).

A absorção intrínseca de um material, devida às transições eletrônicas entre a banda de condução e a banda de valência, é relacionada a um comprimento de onda crítico, λ_c (em Å), abaixo do qual não há luz transmitida[2]:

$$\lambda_c = \frac{1.24 \times 10^4}{E_g} \quad (3)$$

onde E_g (em eV) é conhecida como energia do "gap" (diferença entre as energias da mais alta banda de valência e a mais baixa banda de condução).

Cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT têm $\lambda_c \approx 3800 \text{ Å}$ (ver figura 9 do capítulo I) e, portanto, $E_g = 3.3 \text{ eV}$.

A transparência no infravermelho é limitada pela interação da radiação com os modos vibracionais da rede. Grupos complexos do tipo BO_6 , ou octaedro de oxigênio (estruturas perovskitas), absorvem fortemente entre 16 - 20 μm . A absorção também é

* Neste capítulo as amostras caracterizadas são aquelas preparadas dentro das "condições ótimas" de prensagem à quente (1100-1150°C/2h/3500psi), discutidas no capítulo V.

alterada consideravelmente por fatores extrínsecos, tais como impurezas, defeitos e segundas fases.

Considerando que luz é refletida nas interfaces, a refletância R , para incidência normal à superfície, é obtida pela fórmula de Fresnel[1]:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2)$$

onde n é o índice de refração do meio (imerso no ar). Cerâmicas transparentes de PLZT têm índice de refração de ~ 2.5 e R na ordem de 18%[3], quando apenas uma interface (ar/meio) é considerada.

O espalhamento, caracterizado por uma distribuição aleatória da direção de propagação da luz e da sua polarização, pode ser devido a microporos e fases espúrias, contornos de grão e estrutura de domínios, entre outros[4]. O índice de espalhamento devido a poros é determinado por $p.a(\Delta n/n)^2$, onde p é a porosidade do meio, a é o tamanho médio de poros, e Δn é a diferença entre os índices de refração do material e dos poros[5]. Como critério de transparência em cerâmicas de PLZT é requerido que $p \leq 0.001$ e $a \leq 0.1 \mu\text{m}$.

A figura 1 representa a distribuição angular da intensidade de luz resultante da iluminação (normal à face) de três amostras cerâmicas ferroelétricas polidas, com diferentes densidades[4]. Pela figura 1a, vê-se que no material menos denso praticamente toda a luz transmitida é espalhada. Com o aumento da densidade, a intensidade da luz espalhada em ângulos maiores cai e uma componente não-espalhada, na direção da luz incidente, aparece (figs. 1b e 1c).

1.2 - Efeito Eletro-Ótico em Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes[4,6,7]

A propagação da luz num cristal pode ser descrita em termos do tensor impermeabilidade ótica:

$$B = \varepsilon_0 \varepsilon^{-1} = n^{-2} \quad (4)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, ε é o tensor permissividade elétrica do material e n o seu índice de refração.

As duas direções de polarização, assim como os correspondentes índices de refração (isto é, velocidade de propagação) dos modos normais, são encontradas usando a elipsóide de índices:

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} = 1 \quad (5)$$

onde x , y e z representam o sistema principal de coordenadas, ou seja, aquele em que o vetor deslocamento elétrico $\mathbf{D}$ é paralelo ao vetor campo elétrico $\mathbf{E}$.

A partir das equações 4 e 5:

$$B_1 x^2 + B_2 y^2 + B_3 z^2 = 1 \quad (6)$$

De acordo com a teoria quântica dos sólidos, o tensor impermeabilidade ótica depende da distribuição de cargas num cristal. A aplicação de um campo elétrico resultará em uma redistribuição das cargas e, possivelmente, em uma leve distorção da rede iônica. Tal comportamento é conhecido como efeito eletro-ótico. Os coeficientes eletro-óticos são definidos como:

$$B(E) - B(0) \equiv \delta B = r_{mk} E_k + R_{mkl} E_k E_l \quad (7)$$

$(k, l = 1, 2 \text{ e } 3 \text{ e } m = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ e } 6)$

As constantes r_{mk} e R_{mkl} são os coeficientes eletro-óticos linear (ou Pockels) e quadrático (ou Kerr), respectivamente. Para efeitos práticos, este resultado implica na mudança de birrefringência Δn devida a um efeito eletro-ótico. A partir da equação 4 pode-se escrever:

$$\delta n = -\frac{1}{2} n^3 \delta B \quad (8)$$

Todos os r_{mk} são zero para estruturas centrosimétricas, tais como a cúbica. Cerâmicas ferroelétricas transparentes com polarização remanescente não-nula ($P_r \neq 0$), embora macroscopicamente isotrópicas no estado "virgem", desenvolvem um eixo polar (eixo ótico) quando sujeitas à aplicação de campo elétrico intenso (maior do que o campo coercitivo E_c). Essas cerâmicas polarizadas apresentam simetria cilíndrica (∞mm) e apenas cinco coeficientes eletro-óticos lineares diferentes de zero: r_{13} , $r_{12} = r_{13}$, r_{33} , r_{42} e $r_{51} = r_{42}$ (sendo o eixo 3 paralelo à direção do campo de polarização). Neste caso para um campo de modulação $E = E_3$ (paralelo ao eixo ótico), como o representado na figura 3 do capítulo 1, das equações 7 e 8, e como:

$$\Delta n = n_3 - n_1 \quad (9)$$

tem-se que:

$$\delta\Delta n = \delta n_3 - \delta n_1 = \frac{1}{2}(n_1^3 r_{13} E_3 - n_3^3 r_{33} E_3) = \frac{1}{2}(n_1^3 r_{13} - n_3^3 r_{33}) E_3 \quad (10)$$

Acima da temperatura de Curie, as TFC não apresentam o efeito eletro-ótico linear descrito na equação 10. Cerâmicas de PLZT com polarização remanescente nula ($Pr=0$), assim como qualquer meio isotrópico, apresentam birrefringência quando colocadas sob o efeito de um campo elétrico. Neste caso, elas comportam-se como um meio uniaxial, no qual o campo elétrico define o eixo ótico, durante a sua aplicação. Considerando que os índices $k=1$ na equação 7, a variação da birrefringência é dada, então, por:

$$\delta n = -\frac{1}{2} n_m^3 R_{mk} E_k^2 \quad (11)$$

Como no caso do efeito eletro-ótico linear, a matriz dos coeficientes quadráticos possui apenas cinco elementos diferentes de zero: R_{13} , $R_{12}=R_{13}$, R_{33} , R_{42} e $R_{51}=R_{42}$. Para a mesma configuração representada na figura 3 do capítulo I, e o campo elétrico $E=E_3$ definindo a direção do eixo ótico, então:

$$\delta\Delta n = \delta n_3 - \delta n_1 = \frac{1}{2} n_1^3 (R_{13} - R_{33}) E_3^2 \quad (12)$$

A partir das equações 11 e 12 acima, e das relações para o atraso de fase ótica Γ^* e para os coeficientes eletroóticos r_c (linear) e R (quadrático), definidas nas seções 3.2 e 3.3 do capítulo I, obtém-se que os coeficientes eletro-óticos de cerâmicas ferroelétricas transparentes são dados por:

$$r_c = \left[\left(\frac{n_3^3}{n_1^3} \right) r_{33} - r_{13} \right] = \frac{-2\Gamma}{n_1^3 t E_3} \quad (13)$$

e

$$R = (R_{33} - R_{13}) = \frac{-2\Gamma}{n_1^3 t E_3^2} \quad (14)$$

* Na realidade o atraso de fase ótica possui, também, a contribuição elasto-ótica dada por $n\Delta t$, onde Δt é a variação do comprimento da amostra devida ao efeito piezoelétrico ou eletrostrictivo [8].

onde todos os termos já foram definidos anteriormente.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Métodos Analíticos e Instrumentais

2.1.1 - Medidas de Transmissão Ótica

A medida de transmissão ótica das amostras* de PLZT X/65/35 MO e CO foi realizada com um espectrofotômetro UV-VIS Intralab, modelo DMS 100 (Laboratório de Química Inorgânica, Depto. de Química/UFSCar). O intervalo de comprimento de onda foi entre 190 e 800 nm (com correção de linha de base).

2.1.2 - Caracterização Dielétrica

Eletrodos de prata foram pintados e curados (590°C/1h) nas faces das amostras para a medida da dependência da permissividade elétrica relativa $K(=\epsilon/\epsilon_0)$ com a temperatura. Os dados foram obtidos durante o resfriamento (taxa de -2°C/min) em um sistema automatizado** (figura 2), que utiliza um analisador de impedância HP, modelo 4194A.

2.1.3 - Caracterização Ferroelétrica

As curvas de histerese ferroelétrica (P vs E) e, a partir daí, a polarização remanescente (P_r) e o campo coercitivo (E_c) das amostras (preparadas como no caso da caracterização dielétrica) foram obtidos à temperatura ambiente, em 60 Hz, utilizando-se uma montagem do tipo proposta por Sawyer-Tower^[9]. A figura 3 é uma representação esquemática desse sistema. As medidas da diferença de potencial elétrico sobre o capacitor C_1 e a resistência R_1 , V_y e V_x , respectivamente, foram realizadas com um osciloscópio

* As amostras foram polidas opticamente (alumina 1 e 0.3 μm) até espessuras de $\sim 150 \mu\text{m}$, e foram tratadas termicamente (750°C/5h, com taxa de resfriamento de 1°C/min) para aliviar tensões mecânicas geradas pela prensagem e pelo polimento.

** A montagem e a configuração hardware/software de aquisição de dados foi toda montada no próprio laboratório pelo colega MSc. Everaldo Nassar Moreira.

NordMende Electronics (modelo GBO 3326). A partir das dimensões da amostra (área A e espessura t) encontra-se que a polarização é:

$$P = \frac{C_1 V_y}{A} \quad (15)$$

e que o campo elétrico é:

$$E = \frac{(R_1 + R_2) V_x}{R_2 t} \quad (16)$$

2.1.4 - Caracterização do Efeito Eletro-Ótico

Após as medidas de transmissão ótica, o efeito eletro-ótico das amostras PLZT X/65/35 MO e CO polidas foi caracterizado pela modulação da intensidade de luz a partir de uma montagem análoga àquela da figura 3 do capítulo I. As representações esquemáticas dos sistemas amostra/porta-amostra e de medida estão na figura 4. Como a direção de propagação da luz é perpendicular à direção do campo elétrico aplicado, o efeito caracterizado é conhecido como efeito eletro-ótico transversal. Eletrodos de prata, com separação de $\sim 1\text{mm}$, foram pintados em ambas as faces da amostra (fig. 4a). No sistema da figura 4b, a fonte de luz é um laser He-Ne (Opto Eletrônica), com 5mW de potência.

3 - RESULTADOS

3.1 - Transmissão Ótica

A figura 5 representa os resultados obtidos para a transmissão ótica, em função do comprimento de onda da radiação incidente, incluindo perdas por reflexão, das amostras PLZT X/65/35 MO e CO. Como discutido na seção 1.1 deste capítulo e 6.4 do capítulo I, as perdas por reflexão em cerâmicas de PLZT ($n \approx 2.5$) chegam a $\sim 30\%$. O comportamento das curvas é similar ao observado para cerâmicas do sistema PLZT[10,11] (ver figura 9 do cap. I). A alta absorção intrínseca, devida ao "gap" de energia do material, causa um rápido decréscimo na transmissão em $\lambda \approx 380\text{ nm}$. Os valores absolutos da transmissão são

inferiores aos apresentados nessas referências ($T_{\text{máx.}} \approx 67\%$ para a composição PLZT 9/65/35). Contudo, em um trabalho recente, que discute o desenvolvimento de cerâmicas de PLZT por métodos químicos, foi observada transmissão máxima de apenas 20% [12]. As transmissões óticas das composições 8/65/35 MO e 10/65/35 CO ficaram abaixo de 1%, e foram omitidas no gráfico da figura 5. Elas apresentam-se translúcidas (pode-se visualizar sombras quando colocadas sobre uma superfície), mas o efeito sobre a radiação incidente é o mesmo daquele de espalhamento para amostras pouco densas (não há transmissão ótica "em linha") indicado na figura 1.

Diversos fatores de espalhamento e absorção podem estar contribuindo para os resultados observados na transmissão ótica de nossas amostras: microporos e fases precipitadas nos grãos e contornos de grão, imperfeições e discordâncias da rede cristalina e anisotropia ótica dos cristalitos (devida a domínios ferroelétricos). A análise das microestruturas das amostras, realizada no capítulo anterior (figs. 8 e 9 do cap. IV), esclarece alguns desses pontos. A transmissão ótica das amostras PLZT MO deve ter sido prejudicada em parte por efeitos de absorção ótica, causada pela presença de PbO em fase líquida nos contornos de grão (fig. 8 e seção 3.2.2 do cap. IV). Na faixa de comprimentos de onda analisada, o óxido de chumbo apresenta picos de absorção em 440 e 640nm [13]. Tal resultado não explica, contudo, porque as composições com maior concentração de lantânio e, a princípio, com maior excesso de PbO livre (pela substituição heterovalente de Pb^{+2} por La^{+3} na rede), apresentaram maior transmissão ótica. Composições PLZT X/65/35 com concentrações de La <9% em mol, estão na região de fase ferroelétrica romboédrica, ou seja, possuem polarização remanescente $P_r \neq 0$ [3,10]. Sabe-se que o espalhamento de luz, devido à anisotropia ótica criada pelos domínios ferroelétricos (conhecido como espalhamento birrefringente), é a causa de uma transmissão ótica menor para a composição 8/65/35 comparada com a das composições 9 e 10/65/35 [14,15]. Neste caso, pode existir uma variação de estequiometria, tal que as composições PLZT MO apresentem menor concentração de lantânio do que a nominal. No material PLZT CO, os efeitos que influenciaram mais predominantemente a transmissão ótica devem ser espalhamento e absorção devidos à microporosidade e fases precipitadas. Ambos (poros e fase precipitada, do tipo pirocloro, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) foram observados nas microestruturas das amostras (fig. 9 do cap. IV). A presença dessa fase precipitada indica que as composições finais dos grãos possuem concentrações menores de La e razões $\text{Zr}/\text{Ti} < 65/35$. As composições PLZT CO, portanto, podem apresentar espalhamento birrefringente também. Ao observar o diagrama de fase do PLZT, na figura 7 do capítulo I, percebe-se que para razões $\text{Zr}/\text{Ti} < 65/35$, pequenas variações na concentração lantânio (para porcentagens menores que as estudadas) levam à composições finais que estarão dentro da região de fase ferroelétrica tetragonal e, variações maiores, à composições dentro da região de fase ferroelétrica romboédrica. Ou seja, sempre para fases com polarização remanescente

diferente de zero. A soma de todos estes efeitos possivelmente resultou no cancelamento da transmissão em linha da amostra PLZT 10/65/35 CO, inclusive por ter apresentado a maior concentração da fase precipitada (fig. 9c do cap. IV).

3.2 - Propriedades Dielétricas e Ferroelétricas

A constante dielétrica relativa K em função da temperatura para as composições PLZT X/65/35 MO e CO está representado na figura 6. Os valores e temperaturas dos máximos de K caíram com o aumento da concentração de La. Resultado semelhante foi observado pela referência 10. Espera-se que, para concentrações de lantânio superiores a 8% em mol, além do valor de máximo ser menor, o pico também seja mais difuso, sem que ocorra alterações significativas na sua temperatura^[10,16] (ver fig. 8 do cap. I). Isso foi mais evidente entre as amostras PLZT 9 e 10/65/35 MO (fig. 6a) do que para as amostras PLZT 9 e 10/65/35 CO (fig.6b). O desvio de comportamento de K vs T entre as composições CO pode ser explicado também pela influência da fase pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nesse material. A amostra PLZT 8/65/35 MO não apresentou máximo na faixa de temperatura analisada (entre 20 e 200°C), mas apenas uma dependência crescente com a temperatura, indicando uma temperatura de máximo >200°C. A influência da fase líquida de PbO nos contornos de grão (fig. 8 do cap. IV) apenas para essa composição pode ser descartada, visto que ela está presente nas três composições (8, 9 e 10/65/35). Dentro da análise qualitativa de estequiometria do PLZT a partir de suas propriedades dielétricas (discutida nas seções 2.3 e 3.3 do cap. II), pode-se induzir que o material MO 8/65/35 tem uma composição final diferente da nominal. Composições PLZT X/65/35, com $X < 5$, apresentam temperatura de máximo de K acima de 200°C^[16]. Contudo, acredita-se que esta variação de concentração de lantânio (de 8 para menos que 5% em mol) seria evidente no espectro de difração de raios-X na forma de fases precipitadas. Como pôde ser observado nos padrões de difração de raios-X (fig.10 do cap. IV), apenas a fase perovskita pseudo-cúbica foi encontrada para essa composição. O comportamento de K vs T para o PLZT 8/65/35 MO pode ser explicado pela combinação de uma variação da concentração de La e da razão Zr/Ti para valores menores do que os iniciais. PLZT X/60/40, com $X < 8$, apresenta máximos de K em temperaturas também superiores a 200°C^[10]. Essa combinação de desvios estequiométricos também deve ter ocorrido para todas as outras composições PLZT MO e CO, porém em menor grau, pois apresentam temperaturas de máximo um pouco superiores às observadas na literatura (fig. 8 do cap. I). Este resultado é coerente com os argumentos utilizados para as observações da transmissão ótica na seção anterior. Contudo, se há a variação estequiométrica nas amostras PLZT MO,

principalmente na composição 8/65/35, onde e em que forma estaria o material "não incorporado"? Antes de argumentar uma resposta, pode-se verificar a seguir que as propriedades ferroelétricas das amostras estudadas, sugerem as mesmas afirmações acima.

A tabela I apresenta a polarização remanescente P_r e o campo coercitivo E_c , à temperatura ambiente, em 60Hz, para as amostras PLZT X/65/35 MO e CO prensadas à quente. Os valores foram obtidos a partir da intersecção da curva P vs E (como daquelas representadas na fig. 7) com os eixos P (P_r) e E (E_c). Como esperado, P_r e E_c diminuem com o aumento da concentração de lantânio para as amostras PLZT MO e CO (com exceção de P_r para a composição MO 8/65/35). Segundo Haertling e Land[10], cerâmicas de PLZT X/65/35, com $9 < X < 11$, apresentam $P_r \approx 0$ e $E_c \approx 100$ V/mm, ou seja, possuem histerese ferroelétrica muito estreita (do tipo "slim loop")*. A amostra PLZT 10/65/35 MO é a que mais se aproxima desses valores. A transmissão ótica desse material, entre todos os outros, portanto, sofre o menor efeito devido a espalhamento birrefringente, por possuir a menor polarização remanescente. Esta seria uma das razões para a observação de maior transmissão ótica na amostra PLZT 10/65/35 MO (fig. 5).

A partir dos resultados das propriedades ferroelétricas (P_r e E_c), observados na tabela I e quando comparados aos da literatura, pode-se afirmar novamente que existem variações estequiométricas, pelo menos para concentrações inferiores de La, nas amostras PLZT MO e CO (nessas últimas já confirmadas pela presença de fases precipitadas).

Diferenças consideráveis podem existir entre as propriedades ferroelétricas (e também dielétricas, piezoelétricas, etc.) de cerâmicas sinterizadas convencionalmente e cerâmicas prensadas à quente, com composições idênticas[17]. Essas diferenças são associadas à anisotropia de tensões mecânicas internas, que depende fortemente da pressão e da temperatura da prensagem à quente. Se a anisotropia de tensões internas favorecerem difusão atômica em direções específicas, durante o estágio de densificação do material, pode-se chegar a uma cerâmica com grãos que possuam gradientes de concentração dos íons constituintes. Desta forma, as propriedades volumétricas (macroscópicas) do material estariam em função da distribuição de "composições médias" de cada grão, com concentrações menores do que as originais, se a segregação se dá nas proximidades do contorno de grão. Então nas composições PLZT MO, concentrações maiores de La e Zr nas proximidades do contorno de grão representariam uma composição matriz do grão com concentrações menores do que as nominais. Este argumento também pode ser utilizado para justificar a precipitação da fase pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nas amostras PLZT CO. Lin e Chang[18] mostraram que cerâmicas prensadas à quente, a partir de pós comerciais de PLZT 9/65/35 (preparados quimicamente), podem apresentar composição de grão com concentração de La menor do que a nominal. Verificou-se por microscopia eletrônica de

* Na referência 3 composições X/65/35, a partir de X=9, já apresentam polarização remanescente e campo coercitivo nulos.

varredura que, após ataque térmico a altas temperaturas ($>850^{\circ}\text{C}$), precipitados do tipo $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ foram formados nos contornos de grão de superfícies polidas das amostras de PLZT ricas em PbO. A formação dos precipitados foi associada à segregação de lantânio nos contornos de grão daquele material após a prensagem à quente. Durante o ataque térmico, o vapor de PbO reage com o La_2O_3 segregado formando o óxido $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$. Portanto, o mesmo efeito de segregação pode ser inferido no nosso caso, porém para ambos os cátions La^{+3} e Zr^{+4} .

3.3 - Efeito Eletro-Ótico

Na figura 8 encontram-se as curvas de intensidade de luz, que passa no segundo polarizador do sistema da figura 4b (que funciona como o modulador eletro-ótico da figura 3 do cap. I), em função da diferença de potencial elétrico aplicado nas amostras analisadas. As medidas foram realizadas nas composições PLZT MO e CO, cujas transmissões óticas estão representadas na figura 5 (com exceção da composição PLZT 8/65/35 CO, que apresentou transmissão ótica muito baixa, $<5\%$, para o comprimento de onda utilizado). O comportamento das curvas é similar aquele observado na figura 4 do capítulo I. A uma certa voltagem, conhecida como V_{π} (seção 3.2 do cap. I), a intensidade transmitida é máxima. As medidas foram realizadas em amostras no seu estado virgem, ou seja, nenhum tipo de caracterização foi realizado anteriormente à do efeito eletro-ótico. Após a primeira medida (curvas que estão representadas na figura 8), a intensidade de luz transmitida não apresentou máximo no intervalo de voltagem analisado (entre 0 e 700V)*. Ou seja, observou-se um aumento contínuo da intensidade de luz transmitida em função da voltagem. Pode-se acreditar que isto foi devido ao início de um pico da intensidade da luz para uma V_{π} na faixa dos kiloVolts. Tal fato pode ser justificado percebendo-se que, como as três composições apresentaram ciclo de histerese (fig.7 e tabela I), após a primeira aplicação do campo elétrico de modulação (que ultrapassou o campo coercitivo de cada amostra) o material se polarizou e, a partir da segunda medida, começou a se verificar um novo efeito eletro-ótico. O coeficiente eletro-ótico linear r_c de composições PLZT é $\sim 1 \times 10^{-10} \text{m/V}$ [3]. Usando as equações 4 e 7 do capítulo I, para a condição de máxima intensidade de luz relativa ($\Gamma=\lambda/2$), e este valor de r_c , encontramos que V_{π} do efeito eletro-ótico linear seria na ordem de kV, para as dimensões envolvidas na nossa medida. Como as intensidades da luz transmitida da figura 8 podem ser representadas, em bom

* Acima de $\sim 800\text{V}$ começou a ocorrer a quebra dielétrica do ar entre os eletrodos das faces, cuja separação é de $\sim 1\text{mm}$.

acordo, com funções proporcionais ao quadrado do seno de ângulos que variam com o quadrado da voltagem V (linhas sólidas na figura), ou seja:

$$\frac{I_t}{I_i} \propto \text{sen}^2(a\Gamma) \propto \text{sen}^2(bV^2) \quad (17)$$

onde a e b são constantes, o efeito eletro-ótico analisado na primeira medida é do tipo quadrático ou Kerr (ver equações 4 e 6 do capítulo I). A partir da segunda medida, portanto, verificou-se a soma dos dois efeitos eletro-óticos, linear e quadrático, sendo predominante o primeiro.

No caso das amostras PLZT 9/65/35 MO e CO, a inclusão de um termo constante para o atraso de fase ótica foi necessária para ajustar a curva (ver na figura as expressões utilizadas para o ajuste), devido ao aparecimento de uma intensidade não-nula em $V=0$. Se já existe, antes da medida, uma birrefringência no material, dada por $(\Delta n)_0 = n_3 - n_1$ (e isso ocorre se a cerâmica foi pré-polarizada), o termo constante $t(\Delta n)_0$, onde t é a espessura da amostra, deve ser somado ao atraso de fase ótica Γ no caso do efeito eletro-ótico transversal[6,7]. Ou seja, tendo isto em vista e a partir das equações 4 e 7 do capítulo I, tem-se que:

$$\Gamma = \overline{\Delta n t} = [(\Delta n)_0 - \frac{1}{2} n_1^3 R_c (V/d)^2] t \quad (18)$$

onde d é a separação entre os eletrodos. Tal fato pode ser explicado a partir das características ferroelétricas das composições. Como as polarizações remanescentes das composições PLZT 9/65/35 MO e CO são três vezes superiores a do PLZT 10/65/35 MO (tabela I), pode-se acreditar que nas duas primeiras existe uma birrefringência macroscópica (associada a domínios orientados), com índices de refração definidos pela prensagem à quente: $(n_1)'$ $(n_2)'$ na direção perpendicular e $(n_3)'$ na direção paralela à direção da pressão aplicada. Porém, no sistema da figura 4, a luz propaga-se perpendicularmente às faces das amostras (direção paralela ao eixo de prensagem), e as componentes do campo elétrico oscilante da luz não "enxergariam" índices de refração diferentes no plano das faces. Mesmo assim, ainda pode-se aceitar a hipótese da existência de um termo constante no atraso de fase ótica, devido a uma birrefringência inicial das amostras PLZT 9/65/35 MO e CO, ao considerar que pequenos desalinhamentos da amostra durante a medida resultaria no aparecimento deste termo. Este comportamento também é verificado nas medidas de efeito eletro-ótico de monocristais quando há desalinhamentos do sistema (em relação ao porta-amostra ou mesmo aos próprios cortes x-y-z da amostra).

Os coeficientes eletro-óticos quadráticos calculados a partir do valor de V_{π}^* , obtida nas curvas da figura 8, foram 7×10^{-16} , 15×10^{-16} e $6 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{V}^2$ para o PLZT 9/65/35 MO, 10/65/35 MO e 9/65/35 CO, respectivamente. Estes valores estão dentro da faixa observada para cerâmicas PLZT 9/65/35 ($9.12 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{V}^2$ para a referência 10), ou são até superiores ($\sim 3.8 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{V}^2$, à temperatura ambiente, na figura 10 do cap. I).

4 - CONCLUSÕES

A caracterização das propriedades óticas, ferroelétricas e eletro-óticas demonstrou forte influência dos métodos de síntese de pós e de densificação das amostras nas características de cerâmicas do sistema $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$.

As amostras, obtidas a partir de condições otimizadas de prensagem à quente, apresentaram transmissões óticas máximas de ~ 30 e $\sim 16\%$ para as composições PLZT MO e CO, respectivamente. A influência da porosidade residual e da presença de precipitados (do tipo pirocloro, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) nos valores de transmissão ótica (perdas por espalhamento e absorção) foi maior no PLZT CO.

Todas as composições apresentaram curvas de histereses bem definidas, à temperatura ambiente. O campo coercitivo e a polarização remanescente diminuem com o aumento da concentração de lantânio. Contudo, são maiores (relativamente à cada concentração de La) para as amostras PLZT CO.

A constante dielétrica em função da temperatura apresentou transição de fase difusa, sendo mais acentuada (a difusividade) para as concentrações 9 e 10/65/35. A temperatura e o valor de máxima constante dielétrica diminuem com o aumento da concentração de lantânio para todas as composições PLZT MO e CO. As temperaturas em que ocorreram os máximos da constante dielétrica são superiores aos observados na literatura, desviando-se, principalmente, nas composições 8/65/35 MO e 9/65/35 CO.

Efeito eletro-ótico quadrático foi caracterizado nas composições com as maiores transmissões óticas. Na medida do efeito eletro-ótico, devido ao fato de todas as composições possuírem polarização remanescente não-nula, à temperatura ambiente, as amostras apresentaram efeitos eletro-óticos linear e quadráticos somados, após a primeira aplicação do campo elétrico de modulação.

Os desvios de estequiometria, associados aos precipitados no PLZT CO e a possíveis segregações de Zr e La nas proximidades do contorno de grãos no PLZT MO, causados pela prensagem à quente, foram os principais responsáveis pelas alterações das

* No caso das composições PLZT MO e CO 9/65/35 o termo constante somado ao atraso de fase ótico foi considerado no cálculo de R_C .

propriedades do material. O fator principal que diferenciou as amostras, preparadas pelos dois métodos de síntese de pós utilizados (convencional e químico), demonstrou ser essencialmente a presença ou não de excesso de PbO nas amostras, depois de prensadas à quente. As composições PLZT MO resultaram em amostras com excesso de chumbo, enquanto que as composições PLZT CO, em amostras deficientes de PbO. A técnica de densificação por prensagem à quente, que permitiu densidades de ~100% da ideal, foi um fator forte nesses resultados, tendo em vista que a sinterização convencional, a partir dos mesmos pós (MO e CO), favoreceu as propriedades do PLZT CO (ver cap. II), ao contrário do observado para a prensagem à quente.

Neste trabalho, pioneiro no Brasil no desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT, as técnicas adotadas para a preparação do material resultaram em amostras com transmissões óticas que permitem a sua caracterização eletro-ótica. Os resultados alcançados quanto às propriedades dielétricas, ferroelétricas e eletro-óticas mostraram também um grande potencial para a utilização desses materiais em desenvolvimento de aplicações eletro-óticas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É nossa intenção dar continuidade a vários estudos referentes à otimização dos processos de síntese de pós e de densificação de amostras, além de sugerir-los. Morfologia e tamanho de partícula, estados de aglomeração/agregação otimizados para as condições de processamento, juntamente com estudos de compactação a verde, serão essenciais para melhorar os resultados do pó preparado quimicamente. O efeito da adição de excesso de PbO também é uma das sugestões a seguir, devido à deficiência desse óxido no estágio final das amostras PLZT CO. A prensagem à quente, promissora nos resultados de densidade, mas ainda precária na montagem desenvolvida para este trabalho (o sistema do forno, as camisas e os pistões cerâmicos foram reciclados a partir de peças doadas pelas indústrias locais), pode trazer melhores resultados se realizada em sistemas mais aprimorados (como por exemplo com câmara a vácuo, forno de indução e que permita a manutenção de pressão parcial, ou fluxo, de oxigênio a altas temperaturas). Um método por dois estágios que combine a prensagem à quente e a queima convencional para a retirada de PbO dos contornos de grão pode auxiliar no aumento da transmissão ótica do PLZT MO. A análise da evolução estrutural de composições do tipo do PLZT é pouco estudada ou divulgada. Métodos de refinamento mais precisos e completos do que o utilizado neste trabalho, podem ser interessantes, inclusive para a determinação da proporção das fases perovskitas com simetrias diferentes, observadas em temperaturas de calcinação baixas. Através da participação dos colegas de equipe e da cooperação com

outros grupos pretende-se e pode-se também trabalhar com as amostras já obtidas. Na verdade, parte das amostras desenvolvidas já fizeram (e fazem) parte de estudos mais básicos da física do estado sólido, que se referem a modelos de transições de fases difusas, realizados por colegas do grupo. A caracterização das propriedades eletro-óticas, específica para cerâmicas ferroelétricas transparentes, também deve receber um cuidado especial. Técnicas interferométricas são mais precisas, e envolvem campos de modulação ac de baixa magnitude.

REFERÊNCIAS

- [1] Jenkis, F.A. e White, H.E. - *"Fundamentals of Optics"*, 4a ed., McGraw-Hill Int. Ed., NY (1987).
- [2] Levi, L. - *"Applied Optics"*, John Wiley and Sons, NY (1982).
- [3] Levinson, L.M., ed. - *"Electronic Ceramics"*, Marcel Dekker, Inc., NY (1988).
- [4] Land, C.E. e Thatcher, P.D. ed. - *"The Physics of Opto-Electronic Materials"*, Plenum Press, NY (1971).
- [5] Krumins, A. - *Ferroelectrics*, **69**, 1 (1986).
- [6] Yariv, A. e Yeh, P. - *"Waves in Crystals"*, John Wiley and Sons, NY (1983).
- [7] Yariv, A. - *"Introduction to Optical Electronics"*, 2a. ed., Holt, Rinehart and Winston, NY (1976).
- [8] Uchida, N. et al. - *J. Appl. Phys.*, **43**(12), 4933 (1972).
- [9] Sawyer, C.B. e Tower, C.H. - *Phys. Rev.*, **35**(1), 269 (1930).
- [10] Haertling, G.H. e Land, C.E. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1 (1971).
- [11] Snow, G.S. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(2), 91 (1973).
- [12] Awano, M. e Takagi, H. - *J. Ceram. Soc. Jap.*, **101**(1), 124 (1993).
- [13] Haertling, G.H. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(6), 303 (1971).
- [14] Land, C.E. e Thatcher, P.D. - *Proceedings of the IEEE*, **57**(5), 751 (1969).
- [15] Ivey, M.D. e Bolie, V.W. - *IEEE Trans. Ultras.*, **38**(6), 579 (1991).
- [16] Okazaki, K. - *Ferroelectrics*, **41**, 77 (1982).
- [17] Fesenko, E.G. et al. - *Ferroelectrics*, **41**, 133 (1982).
- [18] Lin, W.K. e Chang, Y.H. - *Ferroelectrics*, **99**, 133 (1989).

TABELAS

Tabela I - Polarização remanescente, P_r , e campo coercitivo, E_c , das amostras PLZT X/65/35 MO e CO prensadas à quente (1100-1150°C/2h/3500psi). Os valores foram obtidos a partir das curvas de histerese respectivas de cada composição, à temperatura ambiente, em 60Hz (ver curvas representativas na figura 7).

Composição	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (V/mm)
PLZT 8/65/35 MO	8.7 ± 0.3	905 ± 15
PLZT 9/65/35 MO	9.0 ± 0.4	524 ± 11
PLZT 10/65/35 MO	3.0 ± 0.3	211 ± 5
PLZT 8/65/35 CO	15.5 ± 0.5	860 ± 17
PLZT 9/65/35 CO	10.0 ± 0.4	532 ± 9
PLZT 10/65/35 CO	5.9 ± 0.3	436 ± 10

FIGURAS

Figura 1 - Padrões de espalhamento de luz para amostras cerâmicas com dimensões idênticas porém densidades aparentes ρ diferentes: $\rho_a < \rho_b < \rho_c$ [4].

Figura 2 - Representação esquemática: (a) do sistema automatizado; e (b) do conjunto forno/porta-amostra, utilizados para a caracterização dielétrica (constante dielétrica relativa versus temperatura) das amostras de PLZT X/65/35 MO e CO prensadas à quente (1100-1150°C/2h/3500psi).

Figura 3 - Circuito esquemático para a observação dos ciclos de histerese ferroelétrica. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, em 60Hz.

Figura 4 - Representação esquemática: (a) do conjunto amostra/porta-amostra; e (b) da montagem para a caracterização do efeito eletro-ótico transversal em amostras de PLZT X/65/35 MO e CO prensadas à quente (1100-1150°C/2h/3500psi). Onde: 1, laser de He-Ne; 2 e 4, polarizadores; 3, conjunto amostra/porta-amostra; e 5, fotodetector.

Figura 5 - Transmissão ótica, incluindo perdas por reflexão, medida à temperatura ambiente, das amostras PLZT 9/65/35 MO e CO (espessura de 150 μ m), polidas oticamente.

(a)

(b)

Figura 6 - Constante dielétrica relativa $K(=\epsilon/\epsilon_0)$ em função da temperatura, em 1kHz, das amostras PLZT X/65/35 (a) MO e (b) CO prensadas à quente (1100-1150°C/2h/3500psi).

1540 —

Figura 7 - Ciclos de histerese à temperatura ambiente, em 60Hz, das amostras PLZT X/65/35 (a) MO e (b) CO prensadas à quente (1100-1150°C/2h/3500psi).

(a)

(b)

(c)

Figura 8 - Intensidade de luz transmitida (medida no fotodetetor da montagem da figura 4b) em função da voltagem, das amostras (a) PLZT 9/65/35 MO; (b) 10/65/35 MO e (c) 9/65/35 CO, prensadas à quente (1100-1150°C/2h/3500psi).

APÊNDICE

Contribuições científicas (publicações em anais de congressos e revistas nacionais e internacionais) referentes ao trabalho desta tese, em ordem cronológica:

Participações em Congressos Nacionais:

- [1] 9o. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais
Sessão de Painéis: "Preparação Convencional e por Co-precipitação do PLZT - Análise Estrutural"
9 a 12 de Dezembro/90, Águas de São Pedro - SP.
- [2] 35o. Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Congresso Ibero-Americano de Vidros e Refratários
Sessão de Comunicações: (1) "Estudos sobre Preparação de Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes - PLZT"
26 a 29 de Maio/1991, Belo Horizonte - MG.
- [3] XV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
Sessão de Comunicação : "Técnicas de Sinterização de Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes"
05 a 09 de Maio/1992, Caxambu - MG
- [4] 36o. Congresso Brasileiro de Cerâmica
Sessão de Comunicações: "Relação entre Variações de Estequiometria e Propriedades Dielétricas em cerâmicas de PLZT 9/65/35"
07 a 10 de Junho/1992, Caxambu - MG
- [5] 1o. Congresso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
Sessão de Painéis: "Preparação de Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes"
25 a 26 de Junho/1992, DEMA/UFSCar, São Carlos - SP.
- [6] 37o. Congresso Brasileiro de Cerâmica
Sessão de Comunicações: "Reatividade de pós de PLZT Preparados Quimicamente"
Sessão de Painéis: "Análise da Evolução de Fases em PLZT X\65\35"
23 a 26 de Maio/1993, Curitiba - PR.
- [7] XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
Sessão de Comunicações : "Reatividade e Evolução Estrutural do PLZT X\65\35 com a Temperatura de Calcinação"
7 a 11 de Junho/1994, Caxambu - MG.
- [8] 38o. Congresso Brasileiro de Cerâmica
Sessão de Comunicações : "Influência do PbO Massicot em Cerâmicas de PLZT"
18 a 21 de Junho/1994, Blumenau - SC.

- [9] 39o. Congresso Brasileiro de Cerâmica
 Sessão de Comunicações: "Sinterização de Cerâmicas de PLZT X/65/35 por
 Prensagem à Quente"
 Sessão de Painéis: "Propriedades Ferroelétricas de Cerâmicas de PLZT"
 10 a 13 de Junho/1995, Águas de Lindóia, SP.

Participações em Congressos Internacionais:

- [1] 12th International Symposium on the Reativity of Solids
 Sessão de Painéis: "Structural Analysis of PLZT Powders Prepared
 by Conventional and Precipitation Methods"(ANAIIS)
 September 24-30, 1992, Universidad Complutense, Madrid - Spain.
- [2] 8th International Meeting on Ferroelectricity (IMF8)
 Sessão de Painéis: "Influence of PbO Polymorphism on Dielectric Properties of PLZT"
 September 6-9, 1993, Gaithersburg - USA.
- [3] 4th International Conference on Electroceramics and Applications
 Sessão de Painéis: "Relaxor Characteristics of PLZT Related to Raw Material Morphology" (AI
 September 5-7, 1994, Aachen - Alemanha.

Publicações:

- [1] "Relação entre Variações de Estequiometria e Propriedades Dielétricas em
 Cerâmicas de PLZT 9/65/35"
 Autores: D. Garcia, B. A. Menegazzo e J.A. Eiras,
 Cerâmica, 93 (256), 93 (1992).
- [2] "Structural Analysis of PLZT Prepared by Conventional and Precipitation Methods"
 Autores: B. A. Menegazzo, D. Garcia and J. A. Eiras
 J. of Solid State Ionics, 63-65, 692-695 (1993).
- [3] "Influence of PbO Polymorphism on Dielectric Properties of PLZT"
 Autores: D. Garcia and J. A. Eiras
 Ferroelectrics, 154, 65-70 (1994).

Prêmios:

- [1] "Francisco Salles Vicente de Azevedo" de melhor trabalho científico apresentado no
 36o. Congresso Brasileiro de Cerâmica, realizado pela Associação Brasileira de Cerâmica
 em Caxambu, MG, entre 07 e 10 de Junho de 1992, sob o título "Relações entre Variações de
 Estequiometria e Propriedades Dielétricas em Cerâmicas de PLZT 9/65/35"